This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

Postverlagsort Dresden

BAND 106 MÄRZ 1944 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

H. ERBRING MÜNCHEN · **G. F. HÜTTIG** PRAG · **E. MANEGOLD** DRESDEN · **F. H. MÜLLER** LEIPZIG · **W. SCHEELE** CELLE · **G. SCHEIBE** MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

in Vertretung herausgegeben von

A. LOTTERMOSER

REFERATENTEIL: **R. E. LIESEGANG,** FRANKFURT; PATENTTEIL: **J. REITSTÖTTER,** BERLIN

INHALT

Hüttig, G. F. (Prag), Wilhelm Biltz als Kolloidchemiker (mit 1 Abb.) 161

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, G. F., und **W. Kunda** (Prag), Experimenteller Beitrag zu dem Erinnerungsvermögen der festen Materie 166

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien (Vorstand: Prof. Dr. L. Ebert), Laboratorium für Strukturforschung und Übermikroskopie.

Boersch, H. (Wien), Über Ränder in elektronenmikroskopischen Abbildungen (mit 7 Abb. auf 1 Tafel) 169

Aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes G. m. b. H., Berlin, und der Zelluloseforschungszentrale Peschelmühle.

Dolmetsch, H., E. Franz und **E. Correns,** Zusammenhänge zwischen morphologischer Struktur und Kettenlänge bei nativen Zellulosefasern (mit 50 Abb. im Text und auf 1 Tafel) 174

Aus dem Institut für Zellwollforschung, Berlin-Dahlem.

Broser, W., K. Goldstein u. **H.-E. Krüger** (Berlin), Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer, II. Molekülstruktur, Kolloidstruktur und physikalische Eigenschaften der mesomeren Kettenpolymeren (mit 13 Abb.) 187

Aus der Wissenschaftlichen Hauptstelle der Auergesellschaft A. G., Berlin.

Riehl, N. (Berlin), Einige Beobachtungen über Diffusion von Gasen durch Gummifolien (mit 1 Abb.) 201

Aus der Forschungsabteilung der Ducati, Bologna/Italien (Leiter: Dr. Fritz Pavelka).

Pavelka, F. (Bologna, Italien), Untersuchungen über die Aluminium-Deckschicht, II. Über die bei der anodischen Oxydation des Aluminiums auftretende Leuchterscheinung (mit 5 Abb.) 206

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Meyer, K. A. G. (Husum), Über die Raumerfüllung von Pulverdispersoiden im begrenzten Raum, I. (mit 1 Abb.) 209

Meyer, K. A. G. (Husum), Über die Raumerfüllung von Pulverdispersoiden im begrenzten Raum, II. (mit 1 Abb.) 212

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Meyer, K. A. G. (Husum), Arbeiten über Pulverdispersoide 1939—1943 214

Referate:

I. Grenzschichtforschung 218
II. Film- und Fadenforschung 218
III. Kolloidforschung 219
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 220
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 221
VI. Biochemie und Medizin. 221
VII. Technische Kolloidforschung 225

Bücherbesprechungen:

Hollemann, A. F., Lehrbuch der Chemie. I. Teil. Anorganische Chemie, völlig neubearbeitet von E. Wiberg. 22. und 23. Auflage 227
Fichter, Fr., Organische Elektrochemie. (Die chemische Reaktion, herausgegeben von Prof. K. F. Bonhoeffer, Bd. VI) 228
Kohlrausch, F., Praktische Physik zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik. 18., neubearbeitete Auflage 229
Lehmann, E., Laboratoriumsbuch für die Leim-Industrie 229

Patent-Teil

Waeser, B. (Strausberg b. Berlin), Die Patentlage auf dem Gebiete der Hartmetalle . . 229

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Perrenoud, H., Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Dioxan-Extraktion und Dispersitätschemie des Fichtenholzlignins.

Tschapek, M., und N. Ssakun, Über die Wechselwirkung des Humats mit den mineralischen Bestandteilen des Bodens.

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVII, XVIII, XIX.

Genninger, C., Die chemische Aufbereitung von Braunkohle unter Berücksichtigung eines eigenen Verfahrens.

Rzymkowski, J., Vorlesungsversuch zu den neuzeitlichen photographischen Farbentwicklungsverfahren.

v. Eichborn, Johann-Ludwig, Zur Frage des gegenseitigen Haftens räumlich nicht mischbarer Stoffe, insbesondere von Flüssigkeiten an Festoberflächen. I. Probleme der Randwinkel-Theorie.

Gróh, J., Weitere spektrophotometrische, chemische und kolloidchemische Blutgruppenuntersuchungen.

Neunhoeffer, O., Über lyophobe Assoziation.

Ruska, E., Zur Entwicklung der Übermikroskopie und über ihre Beziehungen zur Kolloidforschung.

Rzymkowski, J., Ist Hydrosulfit ein chemischer oder physikalischer Entwickler?

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 18.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden vom Schriftleiter sowie von folgenden Herren des „Beirates“ entgegengenommen:

Prof. Dr H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66b; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Dozent Reg.-Rat Dr. W. Scheele, Celle (Hannover), Kreuzgarten 52; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-von-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter in Vertretung: **Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden-A. 24, Altenzeller Str. 31.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Beihefte eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

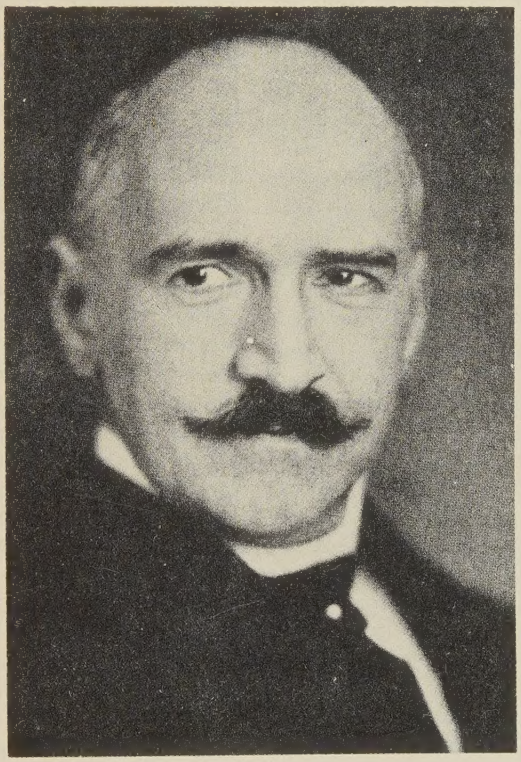
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

106. Band | März 1943 | Heft 3

Wilhelm Biltz als Kolloidchemiker.

(Eingegangen am 12. Januar 1944)

Die äußeren Umrisse des Lebenslaufes von Wilhelm Biltz sind, kurz zusammengefaßt, die folgenden: Geboren am 8. März 1877 in Berlin als Sproß einer Familie, in welcher eine hohe geistige und ästhetische Kultur zur Tradition gehörte, wandte er sich nach Erledigung der Oberschulen in seiner Vaterstadt Berlin, wohl nicht zuletzt einem Einflusse seines älteren Bruders Heinrich Biltz folgend, dem Studium der Chemie zu. Nachdem er 1898 an der Universität Greifswald auf Grund einer unter Semmlers Leitung ausgeführten Dissertation aus dem Gebiete der Terpenchemie promovierte und daselbst noch zwei weitere Jahre auf dem gleichen Gebiete arbeitete, wurde er 1900 Assistent an dem Chemischen Institut der Universität Göttingen. Die hochgespannte wissenschaftliche Atmosphäre Göttingens nahm den jungen Biltz völlig gefangen und blieb sein Ideal bis an das Lebensende. Dort knüpften sich auch die so überaus fruchtbaren Beziehungen und Freundschaften zu Tammann und später zu Zsigmondy und Windaus. Für den Entwicklungsgang und Arbeitsstil von entscheidender Bedeutung wurde die Zeit, welche Biltz als Gast von Clemens Winkler in dessen Laboratorium in Freiberg in Sachsen verbrachte. Ein späterer Gastaufenthalt in Washington bei Hillebrand, einem Schüler Bunsens, diente gleichfalls der Erweiterung seiner Erfahrungen in der analytischen Chemie. Im Jahre 1903 habilitierte sich Biltz in Göttingen, und bereits im Jahre 1905 — also als Achtundzwanzigjähriger — folgte er einer Berufung als ordentlicher Professor und Direktor des Chemischen Institutes an die Bergakademie zu Clausthal im Harz. Die nun folgenden Clausthaler Jahre zählte Biltz keineswegs zu seinen glücklichsten; der Umstand, daß seine Lehrtätigkeit nicht Chemikern, sondern Studierenden des Bergbaues und der Hüttenkunde galt, für welche die Chemie nur ein Hilfsfach bedeutete, ließ ihn reichlich unbefriedigt. Eine Unterbrechung erfuhr die Clausthaler Tätigkeit durch den ersten Weltkrieg, den Biltz vom ersten bis zum letzten Tage mitmachte und aus dem er als ein mit dem EK I ausgezeichneter Tankführer zurückkehrte. Groß war seine Freude, als im Jahre 1921 an ihn eine Berufung als ordentlicher Professor und Direktor des Anorganisch - chemischen Institutes der Technischen Hochschule Hannover erging. Hier fand er einen großen Kreis begeisterter Schüler und Mitarbeiter, und der niemals aussetzende Schaffensdrang brachte sein Lebenswerk zur Reife und Vollendung. Seine von ihm stets betonte innere Verbundenheit mit Göttingen erhielt im Jahre 1929 ihren äußeren Ausdruck durch die zu seinem Hannoverschen Wirkungskreis zusätzliche Ernennung zum ordentlichen Honorarprofessor der Universität Göttingen. Am 13. November 1943 ist Wilhelm Biltz in einer Heidelberger Klinik verschieden.



Wilhelm Biltz †

Die Generation von anorganischen Chemikern, welcher Wilhelm Biltz angehörte, weist in der Regel in ihrem wissenschaftlichen Entwicklungsgang eine Reihe charakteristischer, zeitbedingter Merkmale auf: Auf dem Boden der Universität sieht sich der erwachende Forschungsdrang des jungen Chemikers in den Bann-

kreis einer großen schöpferischen Persönlichkeit gestellt, deren Lebensaufgabe die Herstellung und Konstitutionsermittlung einer bestimmten organischen Stoffklasse ist; der Unterricht in anorganisch-analytischen Laboratorium hat nur wenig Interesse, und seine Leitung wird vielfach an einen geeignet scheinenden Privatdozenten oder älteren Assistenten abgegeben. Für den so ausgezeichneten Assistenten stellen die Obliegenheiten dieser Art eine Belastung dar, welche ganz abseits von den vorschwebenden wissenschaftlichen Idealen und auch abseits von den Karriere-Interessen liegt. Aber gerade diese aufgezwungene Beschäftigung ist es, die dem erwachenden Forscher immer eindringlicher die Erkenntnis zu vermitteln vermag, daß die Chemie der achtzig Elemente denn doch eine größere phänomenologische, experimentaltechnische und gedankliche Mannigfaltigkeit enthält, als die ausschließlich auf die Strukturermittlung der Verbindungen des Kohlenstoffs mit einigen wenigen Elementen gerichtete Chemie. Und immer enthält dieses, namentlich auch bei der Beschäftigung mit der analytischen Praktikantenchemie sich auftuende Forschungsgebiet einen wesentlichen Anteil kolloidchemischer Probleme, welche ebensowenig wie etwa die Legierungen oder Gläser nur deshalb von der Untersuchung ausgeschieden werden dürfen, weil ihre Nichtbefolgung der stöchiometrischen Verhältnisse das chemische Denken stört. Ein mehr äußeres, aber für die Frage der Hochschulorganisationen lehrreiches Merkmal ist es, daß die solcher Art sich zu der anorganischen Chemie durchgerungenen Forscher jener Generation ihre endgültige Entfaltung und Auswirkung auf einen größeren Schülerkreis ausschließlich oder zum großen Teil in anorganisch-chemischen Instituten von technischen Hochschulen gefunden haben.

Dies alles gilt für den Lebensweg von Wilhelm Biltz, wie es auch für die ungefähr gleichaltrigen Otto Ruff, Alfred Stock und Alexander Gutbier u. a. gilt. Im Jahre 1900 — also als Dreiundzwanzigjähriger — begibt sich Biltz an die Universität Göttingen, um dort an der Stätte der unter Führung Wallachs mit großem Erfolg betriebenen Terpenforschung seine bereits in Greifswald auf demselben Gebiete begonnenen Untersuchungen als Assistent fortzusetzen. Wallach stellte ihm die Wahl seines zukünftigen Forschungsgebietes vollkommen frei mit einer einzigen Ausnahme: die Chemie der Terpene darf er nicht bearbeiten, die behält er sich selbst und seinen Schülern vor. So werden denn in der freien, von dem Unterricht in dem anorganischen Anfängerpraktikum nicht beanspruchten Zeit kryoskopische Untersuchungen ausgeführt, welche in zahlenmäßigen Erkenntnissen über den Hydratationsgrad von Ionen in wässerigen Lösungen münden. Aber bereits das Jahr 1903 bringt die erste Veröffentlichung auf kolloidchemischem Gebiete, der dann im folgenden Jahre zehn weitere zum Teil gemeinsam mit seinen Schülern abgefaßte kolloidchemische Arbeiten folgen, und die Reihe der kolloidchemischen Mitteilungen reißt bis zu dem ersten Weltkrieg nicht mehr ab.

Die Experimentalmethoden, welche die Grundlage der später etwa in dem Lehrbuch von Zsigmondy zusammengefaßten „klassischen" Kolloidchemie sind, werden erprobt, verbessert, auf eine Fülle von Einzelfällen angewendet und allgemeine Gesetzmäßigkeiten aus den Ergebnissen gefolgert. Die Dialysiermethoden führen unter anderem zur Herstellung „fester Hydrosole", wie dies an dem Beispiel des Cer(IV)-Hydroxydes dargetan wird. Aus umfangreichen Messungen von Adsorptionsgleichgewichten wird eine allgemein gültige Adsorptions-Isotherme aufgestellt. Die sich daran anschließende Erkenntnis, daß in bezug auf das kolloidchemische Verhalten zwischen organischen und anorganischen Farbstoffen kein Wesensunterschied besteht, und daß die Textilfaser durch ein anorganisches Hydrogel ersetzt werden kann, ohne daß der Verlauf des Adsorptionsvorganges geändert wird, führen zu der heute bereits allgemein geübten Berücksichtigung kolloidchemischer Gesichtspunkte bei der Erklärung von Anfärbevorgängen. Ein anderer Ast dieser Forschungsrichtung erstreckt sich in das Gebiet physiologischer Probleme; so wird der Kochsalzgehalt des Blutes als ein für die Ernährung wichtiger Faktor erkannt, indem er den Eiweißtransport innerhalb des Organismus ermöglicht, ohne daß Adsorption an den kolloiden Gefäßwandungen auftritt; aber auch die Untersuchungen über die Toxin-Antitoxinreaktionen so wie über Fragen der Abwasserreinigung liegen auf der gleichen Linie. Diesen Arbeitsrichtungen benachbart liegen die Untersuchungen über die gegenseitige Fällbarkeit von Solen mit elektrisch entgegengesetzt geladenen Teilchen, die unter anderem zu einem zentralen Begriff der Kolloidchemie, nämlich der „Zustandsaffinität", führen. Die durch das Jod bewirkte Blaufärbung der Stärke wird als Adsorptionsverbindung erkannt. Zu einem sehr fruchtbaren Gebiet werden die Bestimmungen des Molekulargewichtes und damit der Teilchengrößen von Solen teils nach direkten osmotischen Methoden, teils auf dem Umwege über viskosimetrische Beobachtungen; hier sei neben der Verfolgung der Alterung von Solen insbesonders die Beschreibung des diastatischen Stärkeabbaues genannt. Wohl aber die tiefsten Einblicke in kolloidchemisches Ge-

schehen gewinnt Biltz mit Hilfe des damals von den Zeiss-Werken in Jena neu hergestellten Ultramikroskopes nach Zsigmondy und Siedentopf. Mit der Biltz eigenen Genialität, Probleme ausfindig zu machen, welche mit Hilfe einer neu entstandenen apparativen Anordnung einer Lösung zugeführt werden können, wird das Ultramikroskop unter vielen anderen auch zu einer Bestimmung der Löslichkeit von sehr schwer löslichen Salzen wie z. B. dem AgCl verwendet; das hierbei befolgte Prinzip beruht darauf, daß durch fortschreitende Verdünnung einer $AgNO_3$- und einer HCl-Lösung derjenige Verdünnungsgrad bestimmt wird, bei welchem die Mischung beider Flüssigkeiten im Ultramikroskop bereits optisch leer erscheint. Andere Untersuchungen mit dem Ultramikroskop führen wieder zur Beobachtung photo-kolloid-chemischer Vorgänge.

Dies sind einige wenige verstreute Streiflichter auf den kolloidchemischen Nachlaß von Wilhelm Biltz. Ein Verzeichnis seiner, dieses Gebiet betreffenden Arbeiten ist weiter unten angeschlossen, und seine Ergebnisse sind ein wichtiger Bestandteil der Grundlagen, auf welchem die kolloidchemischen Lehrbücher aufbauen. Schlägt man etwa das Autorenregister der im Jahre 1922 erschienenen vierten Auflage des Zsigmondyschen Lehrbuches der Kolloidchemie auf, so findet man, daß, abgesehen von den Arbeiten des Verfassers selbst, von allen übrigen Autoren den weitaus größten Raum die Besprechung der Ergebnisse von Wilhelm Biltz und seinen Mitarbeitern einnimmt. Das ergibt unbestreitbare Wertungen, welche man sich vor Augen halten muß, wenn der Umstand, daß das Interesse Biltzens an der Kolloidchemie seit dem Weltkrieg durch andere Forschungsgebiete verdrängt schien, die Beurteilung seiner kolloidchemischen Mission beeinträchtigen sollte.

Außer dem gedruckten und daher allgemein zugänglichen wissenschaftlichen Nachlaß sind viele ergänzende Erläuterungen und Ausführungen von historischem, philosophischem und forschungstechnischem Interesse, welche nicht nur seine Persönlichkeit, sondern auch seine Umgebung und seine Zeit beleuchten, in den Briefen enthalten, die Biltz an seine Freunde und Bekannten schrieb. Der Schreiber des vorliegenden Nachrufes verwahrt etwa 170 solcher an ihn gerichteter, meist handschriftlicher und zum Teil recht umfangreicher Briefe, welche die Zeit von 1914 bis Herbst 1943 umfassen. Hierin beschreibt er beispielweise ausführlich, wie er dazu gelangte, für das uns hier interessierende Gebiet die Bezeichnung „Kolloidchemie" zu wählen. Denn diese uns heute selbstverständliche Bezeichnung stammt von Wilhelm Biltz und ist von ihm erstmalig angewendet worden [Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1116 (1904), Zeile 13/14]. In dem gleichen Briefe (12. 7. 1940) erfahren wir auch zu der Geschichte der später allgemein angewandten und fälschlich als Freundlichsche Adsorption-Isotherme bezeichneten Gleichung $c_1^n/c_2 = K$ das folgende: „... eine besondere erfolgreiche Anwendung hat diese Gleichung wohl zuerst 1904 gefunden, als ich beim Mittagessen Karl Schwarzschild*) bat, er möchte mir doch behilflich sein, unsere Versuche mit arseniger Säure nach einem Ausdruck der genannten Form zu berechnen. Wir gingen ins Institut, Schwarzschild schlug die Logarithmen nach, sagte dabei „wir entdecken gleich ein Naturgesetz", die Konstanz war verblüffend gut, und vor dem Kaffeetrinken war der Fall erledigt. Ich habe die Gleichung dann noch viel angewandt mit dem Bewußtsein, daß der ursprüngliche Ansatz keineswegs von mir stamme, war aber baß erstaunt, als später diese Dinge als neu betrachtet wurden, nachdem Freundlich sich damit zu beschäftigen begann ..."

Eine Würdigung des gesamten wissenschaftlichen Werkes von Wilhelm Biltz würde eine Auseinandersetzung mit den wichtigsten Entwicklungsrichtungen der anorganischen und analytischen Chemie in den letzten Vierjahrzehnten bedeuten. Dies überschreitet bei weitem die hier gestellte Aufgabe. Es sei jedoch erlaubt, noch einige kurze Ausführungen über seine Persönlichkeit anzufügen. Wilhelm Biltz vereinigte in sich die Natur eines reinen Idealisten mit einem kompromißlosen Kämpfer, die beide ein Leben lang ohne Unterbrechung und mit größter Intensität im Dienste der wissenschaftlichen Forschung standen. Die experimentellen Ergebnisse wurden in schonungslosester Tag- und Nachtarbeit so oft nachgeprüft, bis ihre Zuverlässigkeit völlig sicher gestellt war, und die gleiche Kritik und Vorsicht wurde auch den theoretischen Folgerungen zuteil. War die Sache aber dann endlich doch einmal fertig und klar, so wurden alle Einwendungen mit elegant geführten, aber desto vernichtenderen Hieben erledigt. Die Ausschließlichkeit und der Fanatismus, mit welchen er der Verwirklichung seiner wissenschaftlichen Pläne nachging, ließen keinen Raum für eine Familie, ja selbst seine Freundschaften waren die längste Zeit fast ausschließlich mit seinen wissenschaftlichen Interessen verflochten. Mit der gleichen Intensität und Großzügigkeit, mit welcher er seinen Arbeiten nachging, widmete er sich auch der namentlich in früheren Jahren knapp bemessenen Erholung. Als die Besteigung der „Viertausender" anfing, Beschwerden zu verursachen, fand er

*) Der bekannte Göttinger Astronom.

seine Erholung in der Durchquerung aller Weltmeere. So fand ihn auch der ausbrechende zweite Weltkrieg in Kamerun, von wo er auf einer langwierigen, abenteuerlichen Reise nach Deutschland zurückkehrte. Bei allem kämpferischen Tatendrang war er in seinem innersten Kern weich und künstlerisch äußerst empfindsam; so konnte ihn beispielsweise in Richard Wagners Tristan das allzulange Hinauszögern irgendeines bestimmten Einsatzes (das große Fis!) mit quälendem seelischem Unbehagen erfüllen. Aber nur wenigen war es vergönnt, bis zu diesem weichen Kern vorzudringen. Sein Bestreben, das bewährte und von ihm oft in einer biedermeierisch anmutenden Verehrung festgehaltene Erbe der Väter zu einer harmonischen Einheit mit den neuen Errungenschaften zu verschmelzen, zeigte die größten Auswirkungen bei der der Chemie erwachsenden Aufgabe, sich die der älteren chemischen Denkweise so fremdartigen atomphysikalischen Errungenschaften einzuverleiben. Die Ergebnisse der Atomphysik können nicht von dem Chemiker einfach übernommen werden. Er muß sie sich von Neuem allmählich erarbeiten und assimilieren, sagt Biltz im Jahre 1920. Sein geschichtliches, den Wurzeln des Geschehens nachspürendes Denken läßt ihn auch die Mission der wissenschaftlichen Akademien betonen: „Andere, Nüchternere, nehmen vielleicht gerade in dem Alter der Akademie Anstoß; Sie aber werden es willkommen heißen, daß die Akademie die älteste deutsche ist und unmittelbar an die mittelalterlichen medizinischen Akademien Oberitaliens anknüpft" sagt er (Brief vom 14. 11. 1938) von der Kaiserl.-Leopold.-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher. So ist es wohl auch in seinem Sinn gelegen, wenn die Vorsorge getroffen wurde, daß der briefliche Nachlaß von Wilhelm Biltz, zumindest insoweit er sich in den Händen des Verfassers dieses Nachrufes befindet, zur gegebenen Zeit in dem Archiv dieser Akademie eine Aufnahme findet.

In einer seiner ersten Arbeiten hat Wilhelm Biltz den Begriff der „Zustands-Affinität" geprägt. Sie ist ein charakteristisches Merkmal des kolloiden Zustandes und bezeichnet in allgemeinster Deutung diejenige Affinität, welche dem kolloiden Zustand zukommt, ohne daß diese der gleiche Körper im nichtkolloiden Zustand auch besitzt. Biltz hat diesen Begriff allerdings nur im Rahmen der seinerzeit gültigen Einschränkung der Kolloidchemie auf die Lehre von den Solen und Gelen und ihre dispersoidchemischen Erklärungen angewendet. Dies kann wohl auch mit als Erklärung gelten, daß er von dem Zeitpunkt ab, wo ihn die Affinitäten der klassischen festen Stoffe — sagen wir also die spezifischen Affinitäten — als Forschungsgebiet zu fesseln begannen, auf diesem Gebiete anscheinend keinen kolloidchemischen Erscheinungen mehr begegnete. Tatsächlich gehörte es aber zuweilen zu den größten experimentellen Schwierigkeiten, etwa ein durch Abbau oder durch Addition von gasförmigem Ammoniak entstandenes festes Salzammoniakat auf den Zustand zu bringen, in welchem es die endgültigen, „thermodynamisch richtigen" Gleichgewichtsdrucke zeigte; auch hier in dem festen Zustand — und gerade hier — wurden allenthalben die Auswirkungen der den klassischen Chemiker nur störenden Zustandsaffinitäten oder, wie man heute meist sagt, aktiven Zustände oder Zwischenzustände, angetroffen.

Es war der andere große Tote, dessen fast gleichzeitigen Verlust wir beklagen, Wolfgang Ostwald, der in seiner führenden Stellung als Vorsitzender der Kolloid-Gesellschaft und Herausgeber der Kolloid-Zeitschrift in den letzten Jahren praktisch den Grundsatz befolgte, der sich so ausdrücken läßt: Zur Kolloidchemie gehört alles das, was eine Zustands-Affinität besitzt. Das sind dann nicht nur die Sole und Gele und allenfalls die Pulver und allgemein die Oberflächenzustände, sondern auch die aus irgendwelchen Ursachen fehlgebauten Kristallaggregate, die irgendwie von ihrem stabilen Zustand abweichenden Körperformen, wie etwa die Fäden und Blättchen, und so manches andere, wie auch insbesonders das Werden und Vergehen dieser Zustände und die besondere Art ihrer physikalischen, chemischen und nicht zuletzt katalytischen Auswirkungen. Dies ergibt eine eindeutige, zeitgemäße und notwendige Abgrenzung eines wichtigen Gebietes — eben der Kolloidchemie.

Und hören wir zuletzt, was Wilhelm Biltz zwei Monate vor seinem Tode schreibt: „Ich habe gewiß auch mit instabilen Systemen gearbeitet, und meine kolloidchemischen Beiträge muß ich wohl oder übel bei weitem zu meinen besten zählen. Aber dann kam doch rücksichtslos die Frage nach den Endzuständen und Gleichgewichtsstoffen, und der Weg zum Gleichgewicht ärgerte mich höchstens, wenn er zu langsam war. Es ist wohl in der Wissenschaft nicht selten so, daß das, was den Älteren stört, ärgert oder in Verlegenheit bringt, an dem er mit Scheuklappen vorbeigeht, um zu seinem eigenwilligen Ziele zu gelangen, der jüngeren Forschung fruchtbarste Problematik bedeutet."

G. F. Hüttig.

Verzeichnis der kolloidchemischen Veröffentlichungen von Wilhelm Biltz.

1. Wilhelm Biltz, Über kolloidale Hydroxyde. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 4431 (1902).
2. — Über das Verhalten einiger anorganischer Kolloide zur Faser in seinen Beziehungen zur Theorie des Färbevorganges. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1904**, 1.
3. — Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. I. Mitteilung über das Verhalten einiger Kolloide zur Faser. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1766 (1904).
4. — Über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1095 (1904).
5. — Über die blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 719 (1904).
6. — und O. Kröhnke, Über organische Kolloide aus städtischen Abwässern und deren Zustandsaffinität. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1745 (1904).
7. — Ein Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1904**, 157; Z. physik. Chem. **48**, 615 (1904).
8. — Adsorptionsverbindungen der Kolloide, Verh. Ges. Dtsch. Naturforsch. **1903** II, 1. Hälfte, 58.
9. — und Behre, Einwirkung arseniger Säure auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3138 (1904).
10. — und W. Gahl, Ultramikroskopische Beobachtungen. Erste Mitteilung. Abscheidung des Schwefels aus der Thio-Schwefelsäure und des Selens aus der selenigen Säure. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1904**, 300.
11. — und Z. Gatin-Gruzewska, Ultramikroskopische Beobachtungen an Lösungen aus reinem Glykogen. C. r. Acad. Sci. **139**, 507 (1904); — Arch. f. d. ges. Physiol. (Bonn) **105**, 114 (1904).
12. — Die Schutzwirkung von Salz auf Lösungen von Eiweißkörpern. Z. Elektrochem. **10**, 937 (1904).
13. — Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 184 (1905).
14. — Tagesfragen aus dem Gebiete der Kolloidchemie. Chemiker-Ztg. **29**, 325 (1905).
15. — H. Much und C. Siebert, Experimentelle Beiträge zu einer Adsorptionstheorie der Toxinneutralisation und verwandter Vorgänge. Behrings Beiträge zur exper. Therapie, Heft 10 (1905).
16. — und P. Behre, Weitere Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1905**, 46.
17. — und K. Utescher, Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. III. Mitteilung. Messungen über die Bildung anorganischer Analoga substantiver Färbungen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2963 (1905).
18. — und P. Behre, Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. III. Mitteilung: Über die Zustandsaffinität einiger Schwefelfarbstoffe. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2973 (1905).
19. — und K. Utescher, Beiträge zur Kenntnis der Farblacke. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1905**, 271.
20. — und K. Utescher, Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. IV. Mitteilung: Zur Kenntnis der Farblacke. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 4143 (1905).
21. — und W. Geibel, Ultramikroskopische Beobachtungen. II. Mitteilung: Zur Charakterisierung anorganischer Kolloide. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1906**, 141.
22. — Einige Versuche über ultramikroskopische Löslichkeitsbestimmungen. Z. physik. Chem. **58**, 288 (1907).
23. — und O. Kröhnke, Über die Adsorption von kolloidalen Abwasserstoffen. Z. angew. Chem. **20**, 883 (1907).
24. — Über Kolloide und ihre Adsorptionsverbindungen. Med.-naturwiss. Arch. **1**, 267 (1907).
25. — Über Chemie und Kolloidchemie der Toxin- und Antitoxin-Reaktionen. (Med.-naturwiss. Arch. **1**, 345 (1907).
26. — und F. Zimmermann, Über die Einwirkung von Silbernitrat und Mercurinitrat auf einige anorganische Hydroxyde. Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4979 (1907).
27. — Über die Ausflockung kolloidaler Lösungen innerhalb galvanischer Ketten. Z. Elektrochem. **14**, 567 (1908).
28. — und A. v. Vegesack, Osmotische Beobachtungen an Kolloiden. Wallach Festschrift 152 (1909).
29. — Über die Adsorption der arsenigen Säure durch Eisenhydroxyd. J. Chim. physique. **7**, 570 (1909).
30. — Notiz über das Haften von heißen Pulvern an kalten Körpern. Ann. Physique (4) **31**, 1050 (1910).
31. — und H. Steiner, Über die Adsorption von Eiweißstoffen. Biochem. Z. **23**, 27 (1909).
32. — und A. v. Vegesack, Über den osmotischen Druck der Kolloide. I. Mitteilung: Über die Rolle der Elektrolyte bei der Dialyse von Kolloiden. Z. physik. Chem. **68**, 357 (1910).
33. — und H. Steiner, Über anomale Adsorption. Kolloid-Z. **7**, 113 (1910).
34. — und A. v. Vegesack, Der Assoziationszustand einiger gelöster Kolloide. Z. Elektrochem. **16**, 577 (1910).
35. — A. v. Vegesack und H. Steiner, Über den osmotischen Druck der Kolloide. II. Mitteilung: Desosmotischer Druck einiger Farbstofflösungen. Z. physik. Chem. **73**, 481 (1910).
36. — und F. Pfennig, Über die Dialysierbarkeit der Farbstoffe. Van Bemmelen Festschrift **108** (1910).
37. — — Über den osmotischen Druck der Kolloide III. Mitteilung: Weitere Beiträge zur Dialyse und Osmose von Farbstofflösungen. Z. physik. Chem. **77**, 91 (1911).
38. — Über den osmotischen Druck der Kolloide. IV. Mitteilung: Zur Theorie der Kolloidelektrolyte. Z. physik. Chem. **83**, 625 (1913).
39. — und W. Truthe, Über den osmotischen Druck der Kolloide. V. Mitteilung: Zur Kolloidchemie der Dextrine. Z. physik. Chem. **83**, 683 (1913).
40. — — Über die Molekulargröße von Dextrin β Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1377 (1913).
41. — Zur Kenntnis des diastatischen Stärkeabbaues. Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1532 (1913).
42. — Beispiele Kardioid-ultramikroskopischer Lichtreaktionen. Kolloid-Z. **12**, 296 (1913).
43. — und G. Bugge und L. Mehler, Über den osmotischen Druck der Kolloide. VI. Mitteilung: Über den osmotischen Druck der Gelatine. Z. physik. Chem. **91**, 705 (1916).
44. — Zur Theorie der Quellungs- und Reversibilitätserscheinungen bei Kolloiden. Kolloid-Z. **36** (Ergänzungsband: Zsigmondy-Festschrift) **49** (1925).
45. — Zur Immunochemie. Eine Erinnerung an die Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft **1904**. Z. angew. Chem. **41**, 169 (1928).
46. — Geschichtliche Notiz zur Frage der Giftwirkung kolloider Elemente. Kolloid-Z. **79**, 222 (1937).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Experimenteller Beitrag zu dem Erinnerungsvermögen der festen Materie.

Von Gustav F. Hüttig und W. Kunda (Prag). (Eingegangen am 15. Jan. 1944)

Als „Erinnerungsvermögen der festen Materie" bezeichnen wir die Erscheinung, daß ein aus dem festen Stoff A unmittelbar entstandener fester Stoff B, welch letzterer dann wieder unter solche Verhältnisse gebracht wird, unter denen sich der Stoff A zurückbilden muß, diese Rückbildungsreaktion mit einer relativ größeren Geschwindigkeit vollzieht, als dies unter vergleichbaren Verhältnissen ein durch eine andere Entstehungsgeschichte gekennzeichneter Stoff B tut[1]). Daß Stoffe, welche im klassischen Sinne als untereinander chemisch gleich anzusprechen wären, sich je nach ihrer Vorgeschichte sogar durch sehr erhebliche Verschiedenheiten in dem gesamten Energie-Inhalt unterscheiden können, haben Fricke und Mitarbeiter in einer Abhandlungsreihe dargetan[2]); auf Grund der Ausmessung der Linienintensitäten in den Röntgenogrammen führen sie den Mehrgehalt, welche die aktiven Präparate im Vergleich zu dem stabilen Zustand haben, in einigen Fällen auf einen entsprechend hohen Dispersitätsgrad, in den übrigen Fällen auf eine mangelhafte Gitterdurchbildung zurück. Eine nähere Kennzeichnung der Abweichung in der Atomanordnung, welche je nach der Vorgeschichte wohl ihre individuellen Merkmale haben muß, von der dem stabilen Gitter zukommenden Anordnung ist bis jetzt auf röntgenoskopischem Wege nicht erfolgt. Ähnlich wie die Lehre von den chemischen Konstitutionen die längste Zeit ihre Aussagen ohne Kenntnis der Röntgenogramme auf Grund der Bildungs- und Umwandlungsreaktionen vornehmen mußte, ergeben sich auch hier die ersten Anhaltspunkte konstitutiver Art aus den Reaktionen, nach welchen die betrachteten aktiven Zustände entstanden sind, und denjenigen Reaktionen, in welche diese aktiven Zustände bevorzugt eingehen. Eine in dieser Weise ausgewertete Zusammenstellung von Beobachtungen, welche größtenteils von V. Kohlschütter herrühren, bringt Feitknecht[3]). In einer ähnlichen Richtung gehen manche Fragestellungen von Hedvall und Mitarbeitern[4]).

Im nachfolgenden sei unter Verzicht auf die Wiedergabe experimenteller Einzelheiten über einige Orientierungsversuche berichtet, welche zu der Frage Stellung nehmen, inwieweit in einem festen Stoff noch die Merkmale desjenigen Stoffes angenommen werden können, aus welchem er unmittelbar entstanden ist und in welchem Ausmaße eine bevorzugte Rückbildung in den Mutterstoff stattfindet. Als untereinander zu vergleichende Mutterstoffe wurden ein Bariumhydroxyd und ein Bariumperoxyd gewählt. Die Einwaagen dieser beiden Präparate wurden symmetrisch in die beiden Teile eines Nickelschiffchens vorgenommen, das durch eine Längswand unterteilt war; in jedem der beiden so entstandenen Räume lag ein entsprechend schmales, für die Aufnahme der Einwaage bestimmtes Nickelschiffchen. Beide Einwaagen wurden gleichzeitig durch mehrstündiges Erhitzen im Vakuum auf etwa 830° vollständig in Bariumoxyd umgewandelt. Nach dem Abkühlen wurde rasch unter Hintanhaltung jedes Kohlendioxyd- und Wasserdampfzutrittes die gebildete Menge Bariumoxyd in beiden schmalen Schiffchen bestimmt. Bei einigen Versuchen wurden nun beide Präparate gleichzeitig in einen mit 5proz. Schwefelsäure beschickten Exsikkator gelegt und der infolge der Wasseraufnahme bewirkte Gewichtszuwachs nach bestimmten Zeiten festgestellt. Bei den übrigen Versuchen wurden die beiden Bariumoxydpräparate gleichzeitig und damit auch wieder in völlig identischer Weise in einer Atmosphäre von trockenem, reinem, ruhendem Sauerstoff während einer bestimmten Zeit auf etwa 530° erhitzt; die Gewichtszunahme, welche durch eine direkte maßanalytische Bestimmung des aktiven Sauerstoffes kontrolliert wurde, ergab hier die Menge des gebildeten BaO_2.

Das als Ausgangspräparat verwendete Bariumperoxyd war dasjenige von E. Merck zur Analyse mit Garantieschein, demzufolge dieses Präparat einen Gehalt von 1,0proz. Kalzium und Alkalien als Sulfate und im übrigen 0,023 Proz. Fremdmetallsalze enthielt. Der von uns jodometrisch und unabhängig hiervon oxydometrisch bestimmte aktive Sauerstoff ergab einen Gehalt von 84,47 Proz. BaO_2. Das als

[1]) Eine Zusammenstellung des Schrifttums und Beschreibung der wichtigsten Phänomene ist mitgeteilt von G. F. Hüttig in dem von G.-M. Schwab herausgegebenen Handbuch der Katalyse, **6**, 518 (Wien 1943).

[2]) Derzeit letzte Mitteilung, R. Fricke und E. Dönges, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 202 (1942).

[3]) W. Feitknecht, Fortschr. Chem. Physik. physik. Chem. **21** (Heft 2), Ser. A, 1 (1930). — Vgl. z. B. auch H. W. Kohlschütter, Angew. Chem. **49**, 865 (1936).

[4]) Vgl. z. B. J. A. Hedvall und R. Hedin, Chemie **56**, 45 (1943).

Tabelle I. Hydratationsversuche.

Versuchsnummer	1		2		3	
	a	b	a	b	a	b
Ausgangspräparat	$BaO \cdot 1{,}55\ H_2O$	BaO_2 (Merck)	$BaO \cdot 2{,}06\ H_2O$	BaO_2 (Merck)	$BaO \cdot 1{,}67\ H_2O$	BaO_2 (Merck)
Gesamteinwaage g	1,1176	1,1916	0,4714	0,4984	0,4300	0,4354
Glühen: Zeit, Temperatur	6,5 Stdn.: 20—820°; 8,5 Stdn.: 820°		4 Stdn.: 20—840°; 6 Stdn.: 840°		1,5 Stdn.: 20—815°; 5 Stdn.: 830°	
Gewicht nach Glühen	0,9460	1,0954	0,3795	0,4585	0,3594	0,4006
Gewichtszunahme nach 1 Stunde Hydr.	0,0108	0,0075	0,0565	0,0443	0,0434	0,0326
Gewichtszunahme nach 2 Stunden Hydr.	0,0217	0,0138	0,0974	0,0842	0,0752	0,0614
Mol H_2O/1 BaO nach 1 Stunde	0,097	0,058	1,27	0,82	1,03	0,69
Mol H_2O/1 BaO nach 2 Stunden	0,196	0,129	2,19	1,56	1,78	1,31
Quot.-Mol. H_2O/1 BaO (a/b) 1 Stunde	1,67		1,55		1,49	
Quot.-Mol H_2O/1 BaO (a/b) 2 Stunden	1,52		1,40		1,36	

Tabelle II. Oxydationsversuche.

Versuchsnummer	4		5		6	
	a	b	a	b	a	b
Ausgangspräparat	$BaO \cdot 1{,}97\ H_2O$	BaO_2 (Merck)	$BaO \cdot 2{,}37\ H_2O$	BaO_2 (Merck)	$BaO \cdot 2{,}31\ H_2O$	BaO_2 (Merck)
Gesamteinwaage g	0,4478	0,4700	0,4344	0,4536	0,8345	0,7248
Glühen: Zeit, Temperatur	1,5 Stdn.: 20—830°; 3 Stdn.: 830°		1 Stde.: 20—830°; 3 Stdn.: 830°		2 Stdn.: 20—850°; 4 Stdn.: 850°	
Gewicht nach Glühen	0,3638	0,4218	0,3398	0,4146	0,6562	0,6458
Gewichtszunahme nach Oxydation	0,0288	0,0398	0,0296	0,0340	0,0452	0,0538
Gramm Atom O/1 BaO	0,759	0,905	0,835	0,786	0,660	0,799
Quot. Gramm-Atom O/1 BaO (a/b)	0,84		1,06		0,83	

Ausgangspräparat verwendete Bariumhydroxyd wurde durch Eindampfen einer selbstbereiteten klaren Barytlauge bei 80° im Vakuum gewonnen. Es ergaben sich so Ausgangspräparate, deren Wassergehalt sich etwa in den Grenzen BaO. 1,55 H_2O bis BaO. 2,37 H_2O bewegte. Bei der Durchführung der Versuche wurden weitgehende Vorkehrungen getroffen, welche jedwede Aufnahme von Wasser bzw. Kohlendioxyd durch das Präparat aus der Luft vermeiden sollten; hierzu gehört auch das Wägen der Schiffchen in geschlossenen Gefäßen.

Die Versuchsergebnisse über die vergleichsweise Geschwindigkeit der Wasseraufnahme bzw. Sauerstoffaufnahme ist in den beiden vorstehenden Tabellen zusammengestellt.

Innerhalb eines jeden der angegebenen 6 Versuche haben die Einwaagen a) und b) die völlig identische Geschichte, da alle ihre Umwandlungen gleichzeitig in der gleichen Apparatur in symmetrischer Lagerung stattfanden. Irgendwelche andere Versuche dieser Art, als die in den Tabellen angegebenen, wurden nicht ausgeführt. Bei den Oxydationsversuchen Nr. 4 und 5 erfolgte die Autoxydation des BaO zu BaO_2 bei 530° während $^1/_2$ Stunde, bei dem Versuch Nr. 6 bei 550° während $^1/_4$ Stunde, wobei die Zeit jedesmal von der Einführung in den angeheizten Ofen gerechnet wird; der über den Präparaten lagernde reine trockene Sauerstoff hatte den Druck von 1 Atm. Bei den Versuchen Nr. 1, 2 und 5 lagerte die Substanz unmittelbar in den Nickelschiffchen, bei den übrigen Versuchen waren der Boden und die Wandungen vor seiner Benützung mit einer sehr hoch geglühten dünnen Schichte von Magnesiumoxyd ausgekleidet. Als eine gewisse Unsicherheit in den stöchiometrischen Angaben über die wiederaufgenommene Sauerstoffmenge mag der Umstand erscheinen, daß das als Bariumperoxyd verwendete Ausgangsmaterial nur etwa 85,5 Proz. BaO_2 enthielt. Wenn bei den Berechnungen dieser Umstand nicht berücksichtigt wurde, so ist es damit zu entschuldigen, daß diese Vernachlässigung in der gleichen Weise bei den Hydrations- wie auch den Oxydationsversuchen erfolgte und bei der hier ausschließlich interessierenden Bildung der Verhältniszahlen nur noch einen Fehler zweiter Ordnung ergibt. Unter welchen Voraussetzungen man auch immer den Fehlbetrag an BaO_2 berücksichtigen würde, es würde sich an der qualitativen Reihung der Ergebnisse nichts ändern, und das Ergebnis bleibt das folgende:

Das aus dem Bariumhydroxyd hergestellte Bariumoxyd hat in Berührung mit Wasserdampf in allen Fällen die Bildung von Bariumhydroxyd mit erheblich größerer Geschwindigkeit vollzogen, als dies ein aus Bariumperoxyd hergestelltes Bariumoxyd unter den völlig gleichen Bedingungen getan hat. Die Geschwindigkeiten wurden im ersteren Fall 1,36 bis 1,67mal so groß wie im letzteren Fall beobachtet.

Ein aus Bariumperoxyd hergestelltes Bariumoxyd hat in Berührung mit Sauerstoff bei geeigneter Reaktionstemperatur durchschnittlich die Bildung von Bariumperoxyd mit größerer Geschwindigkeit vollzogen, als dies ein aus Bariumhydroxyd hergestelltes Bariumoxyd unter den völlig gleichen Bedingungen getan hat. Die Geschwindigkeiten wurden im ersteren Fall 0,94 bis 1,21mal so groß als im letzteren Fall beobachtet.

Zu den sich hier anbietenden Erklärungen sei das folgende bemerkt: Für eine Erklärung kommt nicht in Frage die Annahme, daß in den Bariumoxyden noch Aggregate der Muttersubstanz zurückgeblieben sind, welche als Keime die Geschwindigkeit der Rückbildung begünstigen können. Wohl aber liegt die Annahme nahe, daß die bei dem Austreiben der flüchtigen Komponente (H_2O bzw. O_2) entstehenden Aggregate des Bariumoxyds je nach der Muttersubstanz noch individuell geartete Gitterbaufehler enthalten, die einer Rückbildung in die Muttersubstanz einen relativ kleinen Widerstand entgegensetzen. Hierbei wäre allerdings auch die zusätzliche Vorstellung vertretbar, daß eine größere Lebensdauer solcher Gitterbaufehler an das Vorhandensein adsorbierter Stoffe, also praktisch an sehr kleine Reste des im übrigen ausgetriebenen festen Stoffes geknüpft ist. Es ist ferner keineswegs notwendig, bei solchen instabilen Gitterbaufehlern nur an Leerstellen, Lockerstellen, Fehlordnungen, Aufrauhung der Netzebenen und ähnliches zu denken. Es erscheint vielmehr recht aussichtsreich, das sich durch die Umwandlungen im festen Zustand hindurch erhaltende Prinzip etwa in der Mosaikstruktur der Muttersubstanz zu erblicken. Eine Mosaikstruktur besitzen alle Kristalle, gleichgültig ob sie in dem stabilen oder einem aktiven Zustand vorliegen[5]); in aktiven Zuständen kann die Mosaikstruktur je nach der Vorgeschichte verschieden sein, und bei den Metallen ist ihr entscheidender Einfluß auf viele Eigenschaften erwiesen. Schröder[6]) stellt für bestimmte Eisenoxyde fest, daß durchgreifende Änderungen

[5]) Vgl. z. B. E. Zehender und A. Kochendörfer, Naturwiss. **31**, 507 (1943).

[6]) W. Schröder, G. Lähr und G. Müller, Z. Elektrochem. **49**, 46 (1943).

der Kristallstruktur auffallend schwache Auswirkungen in dem Emaniervermögen haben können, und bringt dies mit der übermikroskopisch nachgewiesenen großen Formbeständigkeit der Sekundärstruktur und dem Erinnerungsvermögen in Zusammenhang. Auch wir konnten uns bei unseren Bariumoxyden in bezug auf das chemische Reaktionsvermögen von einer großen Hartnäckigkeit in der Erhaltung des Erinnerungsvermögens überzeugen (vergleiche weiter unten). Aus diesen Gründen wird man auch die maßgeblichen Ursachen des Erinnerungsvermögens nicht etwa nur in bestimmten Merkmalen der Oberfläche oder gar nur Teilen derselben (aktive Zentren individuellen Reaktionsvermögens) erblicken dürfen, obgleich solche subtile Prinzipien an sich das kinetische Verhalten entscheidend bestimmen könnten.

Als einstweiligen experimentellen Abschluß der vorliegenden Arbeit haben wir eine Reihe von Versuchen so ausgeführt, daß zunächst die aus Bariumhydroxyd (= Einwaage I) und die aus Bariumperoxyd (= Einwaage II) bestehenden Einwaagen durch gleichzeitiges Glühen in Bariumoxyd übergeführt wurden und dann die Einwaage I durch Erhitzen bei etwa 520° im Sauerstoff in Bariumperoxyd und die Einwaage II in einem Exsikkator bei Zimmertemperatur über 5proz. Schwefelsäure in Bariumhydroxyd umgewandelt wurde. Hierauf wurden beide Einwaagen durch Glühen wieder in Bariumoxyd umgewandelt. Bei einer Reihe von Versuchen wurden jetzt beide Präparate auf die Geschwindigkeit der Peroxydbildung, bei einer anderen Reihe von Versuchen auf die Geschwindigkeit der Hydroxydbildung beobachtet. Bei allen diesen Vorgängen wurden die gleichen Richtlinien und Vorsichtsmaßnahmen befolgt, wie sie vorhin bei den Hauptversuchen vermerkt sind.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen, auf deren in die Einzelheiten gehende Wiedergabe verzichtet werden kann, lassen keine eindeutige Gesetzmäßigkeit erkennen, und insbesondere läßt die Reproduzierbarkeit zu wünschen übrig. Bei den aus Bariumhydroxyd (Einwaage I) hergestellten Bariumoxyden hat eine vorangehende vorübergehende Umwandlung in Bariumperoxyd sich in einer weiteren Steigerung der Aufnahmegeschwindigkeit gegenüber Wasserdampf ausgewirkt; bei diesen Bariumoxyden wurde die Bildung des Bariumhydroxyds mit einer 1,34- bis 2,56fachen Geschwindigkeit beobachtet, als bei jenen Bariumoxyden, welche aus Bariumperoxyd (Einwaage II) dargestellt waren und vor ihrer Untersuchung durch Addition von Wasserdampf und Wiederaustreibung desselben vorübergehend in Bariumhydroxyd umgewandelt waren. Dieses Verhalten läßt also vermuten, daß die das Erinnerungsvermögen enthaltende Charakteristik der Kristalle bei deren Ausscheidung aus Lösungen entsteht, daß aber eine solche Charakteristik durch chemische Umwandlung im festen Zustand, die vielleicht unterhalb der Rekristallisationstemperatur und -zeiten vor sich gehen, im wesentlichen nicht abgeändert werden kann.

In bezug auf die Bildung von Bariumperoxyd zeigten die aus der Einwaage I hergestellten Bariumoxyde eine 0,86- bis 1,24fache Geschwindigkeit von den aus der Einwaage II hergestellten Bariumoxyden. In diesem Ergebnis könnte man Anzeichen dafür erblicken, daß sich durch unsere vorübergehende wechselseitige Umwandlung auch bereits eine Umwandlung des Erinnerungsvermögens angebahnt hat.

Zusammenfassung.

Ein Bariumoxyd, welches durch Glühen aus Bariumhydroxyd entstanden ist, verbindet sich rascher mit Wasserdampf als ein Bariumoxyd, welches in genau der gleichen Weise durch Glühen aus Bariumperoxyd entstanden ist. Andererseits verbindet sich das aus Bariumperoxyd entstandene Bariumoxyd rascher mit Sauerstoff als das aus Bariumhydroxyd entstandene Bariumoxyd.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien (Vorstand: Prof. Dr. L. Ebert), Laboratorium für Strukturforschung und Übermikroskopie.

Über Ränder in elektronenmikroskopischen Abbildungen.

Von H. Boersch (Wien). (Eingegangen am 10. Februar 1944)

Die Intensitätsverteilung in elektronenmikroskopischen Abbildungen ist das Resultat zweier Vorgänge, nämlich der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Objekt und des Abbildungsvorganges selbst. Für kontinuierliche Objekte sind diese Prozesse zumindest in qualitativer Hinsicht leicht zu überblicken. So ist die Bildintensität amorpher Objekte nach unseren bisherigen Kenntnissen eine eindeutige Funktion der Massendicke des Objekts. Schon für kristalline Objekte besteht ein derartig einfacher Zusammenhang zwischen Objektdicke und Bildintensität nicht mehr. Die Bildintensität ist in diesem Fall, wie der Verfasser[1]) zeigte, noch von

[1]) H. Boersch, Ann. d. Phys. **26**, 631 (1936); Z. Physik **118**, 706 (1942) und **121**, 746 (1943); vgl. auch B. v. Borries und E. Ruska, Naturwiss. **28**, 366 (1940).

dem Auftreten von Kristallgitterinterferenzen abhängig.

Die Abbildung von Objektgrenzen, also von Diskontinuitäten, erzeugt besondere Intensitätsverteilungen, „Bildränder", die nur unter bestimmten Umständen eine Darstellung der Massenverteilung des Objektrandes vermitteln und schwieriger als die Intensitätsverteilungen kontinuierlicher Objekte zu deuten sind. Die Klärung der Entstehung dieser Ränder ist insofern von einem gewissen Interesse, als ihre Breite selbst bei scharf begrenzten Objekten erheblich größer sein kann (unter Umständen bis zu einer Größenordnung und mehr) als das elektronenmikroskopische Auflösungsvermögen. Das normale Auflösungsvermögen wird also bei der Abbildung von Randschichten durchaus nicht erreicht, obwohl doch gerade hier eine elektronenmikroskopische Untersuchung mit höchster Auflösung von Wert wäre, da die Oberfläche als Begrenzung des Objekts Träger besonderer Eigenschaften ist.

Die erwähnten Deutungsschwierigkeiten werden zunächst dadurch verursacht, daß am Objektrand typische Rand-Streuprozesse auftreten, die in Verbindung mit Abbildungsvorgängen zu Bildrändern führen. Diese Streu- und Abbildungsvorgänge sind heute noch Gegenstand der Untersuchung. Hinzu kommt, daß natürlich auch die Objekte besondere Randstrukturen (also vom Inneren abweichende Strukturen) besitzen können, deren Massendickeverteilung sich in der Intensitätsverteilung des Bildrandes wiederspiegelt. Beide Arten von Bildrändern überlagern sich, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die Objektrandstrukturen, mögen sie nun im Elektronenmikroskop auflösbar sein oder nicht, wiederum Rückwirkungen auf die Streuprozesse am Objektrande haben können.

Trotz dieser Schwierigkeiten soll versucht werden, einen Überblick über die der Randbildung zugrundeliegenden Erscheinungen zu geben.

Scharfe Abbildung.

Für Bildränder, die bei scharfer Abbildung beobachtet werden, liegen Versuche vor, allein den chromatischen[2]) oder den sphärischen[3]) Fehler des Objektivs zur Erklärung heranzuziehen. Diese Erklärungsversuche können heute (wohl auch in Übereinstimmung mit den Verfassern) nicht mehr aufrecht erhalten werden. Vielleicht vermag eine Vermutung von Hillier[4]), daß eine Art von Fresnelscher Beugung in Verbindung mit dem sphärischen Fehler des Objektivs die Ursache der Randbildung sein könne, den Weg zum Verständnis zu eröffnen. Um dies zu entscheiden, scheint dem Verfasser noch die Klärung folgender Punkte notwendig zu sein: 1. die Vermehrung des experimentellen Materials hinsichtlich der Abhängigkeit der Erscheinung von Beleuchtungs- und Objektivapertur, Wellenlänge und Durchlässigkeit der angrenzenden Objektgebiete, 2. die eingehende wellentheoretische Behandlung unter besonderer Berücksichtigung des Öffnungsfehlers und der Intensitätsverteilung der Elektronenrandwelle[5]).

Fresnelsche Beugung.

Die bei scharfer Abbildung auftretenden Bildränder gehen kontinuierlich über in solche, die bei unscharfer Abbildung auftreten und deren Entstehung, wenigstens für größere Abstände Objekt—Dingebene, geklärt werden konnte. Als nämlich vom Verfasser der Nachweis des Auftretens Fresnelscher Elektronenbeugungserscheinungen erbracht war[6]), wurde auch darauf hingewiesen, daß derartige Erscheinungen bei unscharfer Abbildung als Bildränder auftreten und Anlaß zu Fehldeutungen des Bildinhalts geben können[7]). Diese Beugungserscheinungen werden im allgemeinen durch die endliche Bestrahlungsapertur verwischt, so daß nur Reste davon, die allerdings sehr auffallend sind, bestehen bleiben. Kurz darauf vermutete, wie bereits erwähnt, Hillier[4]), daß Randsäume, die er in scharf eingestellten Abbildungen beobachtete, auf eine Art Fresnelscher Beugung unter — der in diesem Fall notwendigen — Mitwirkung des Öffnungsfehlers zurückzuführen seien.

Im einzelnen konnte mittels der Dunkelfeldmethode gezeigt werden, daß von Objektkanten Elektronenrandwellen ausgehen[5]). Vom Rande der Halbebene z. B. breiten sie sich, wie in der Lichtoptik, als Zylinderwellen aus. Abweichend von den Lichtrandwellen ist jedoch die Intensitätsverteilung der Elektronenrandwellen unsymmetrisch zur Schattengrenze der Halbebene. Durch Überlagerung dieser Randwellen mit der Primärwelle kommen die Fresnelschen Beugungserscheinungen zustande. Die asymmetrische Intensitätsverteilung der Randwellen ist der Grund für die Abweichungen der Fresnelschen Beugungserscheinungen voneinander, die bei symmetrischer Objektstellung diesseits und jenseits der zur Bildebene konjugierten Ding-

[2]) J. Hillier, Canad. J. Res. A **17**, 64 (1939).
[3]) B. v. Borries und E. Ruska, Naturwiss. **27**, 281 (1939).
[4]) J. Hillier, Phys. Rev. **58**, 842 (1940).
[5]) H. Boersch, Physik. Z. **44**, 32 (1943).
[6]) H. Boersch, Naturwiss. **28**, 709 (1940).
[7]) H. Boersch, Naturwiss. **28**, 711 (1940).

ebene entstehen. Dieser Nachweis[8]) wurde an besonders deutlich ausgeprägten Fresnelschen Beugungserscheinungen geführt, die bei äußerst geringen Bestrahlungsaperturen ($\alpha_K = 1{,}56 \cdot 10^{-5}$) auftreten. Jedoch wurde auch an einem Beispiel, das bei größerer Bestrahlungsapertur ($\alpha_K = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$) aufgenommen war, auf die Existenz von Resten dieser Beugungserscheinungen hingewiesen, sowie auf die Gefahren, die sich aus ihrem Auftreten für die Bilddeutung ergeben. Auf Grund der Entstehung dieser Beugungserscheinungen wurde darauf hingewiesen, daß unter Umständen eine Kontrolle der Bildrandänderung durch Änderung der Entfernung Objekt — Dingebene möglich ist. Die Erzielung der Scharfstellung selbst ist wegen der Existenz der Bildränder ein besonderes Problem und kann unter Umständen durch Wahl geeigneter zusätzlicher Objekte (vgl. Fußnote 8) erleichtert werden.

Später hat Ruska[9]) nochmals die Auswirkung dieser Reste Fresnelscher Beugungserscheinungen bei normaler Beleuchtungsapertur ($\alpha_K = 10^{-4} - 10^{-3}$) und unscharfer Abbildung auf die Randbildung ausführlich diskutiert und u. a. den Versuch unternommen, die von v. Ardenne und Beischer[10]) als Objektstruktur gedeuteten Bildränder auf derartige Beugungserscheinungen zurückzuführen.

Objektstruktur.

Die erwähnte einfachste Erklärung der Bildränder als das unmittelbare Bild der Massenverteilung im Objekt wurde z. B. von v. Ardenne und Beischer[10]) auf schmale Bildränder von Zinkoxyd- und Magnesiumoxydkristallen angewendet. Die Verfasser deuten ihre Aufnahmen so, daß die Kristalle mit einer dünnen Schicht geringerer Dichte bedeckt sind, die durch Aufdampfung von Fett bzw. durch Reaktion mit Wasserdampf zustande gekommen sein soll. Da dieser spezielle Deutungsversuch nach Ruska (loc. cit.) noch zur Diskussion steht, soll auf ihn nicht eingegangen werden.

Außer Diskussion steht, daß sich prinzipiell Oberflächenschichten bilden können, die eine andere Dichte, Struktur und Orientierung besitzen als das Objektinnere.

So deuten z. B. Meldau und Teichmüller[11]) die von ihnen an Bleioxyd gefundenen Bildränder als Bleihydroxyd, also als Reaktionsschichten. Eine Deutung, die in diesem Falle wegen der außerordentlich großen Breite der Ränder bei gleichzeitig hoher Bildgüte nicht anfechtbar erscheint. Auch die Randschichten, die sich nach Radczewski, Müller und Eitel[12]) an dem hexagonalen, tafeligen Hydrat des Trikalziumaluminats bilden, sind — aus den gleichen Gründen wie oben — wohl einwandfrei Objektstrukturen und nach den Verfassern möglicherweise auf Eintrocknungsränder zurückzuführen.

Bekanntlich verdampfen oder zersetzen sich die Objekte im Vakuum und unter dem Einfluß der Elektronenbestrahlung mehr oder weniger leicht. Manchmal zeichnen Rückstände auf der Unterlage (Zaponfolie) die ehemaligen Grenzen der Kristalle ab[13]). Kinder[14]) veröffentlichte Aufnahmen von Kochsalzkristallen, die sich nach längerer Bestrahlung aufhellten. An Stelle der ehemals dunklen Kristalle waren poröse, durchsichtige Gebilde entstanden. Kinder gibt an, daß die schwammige Struktur möglicherweise auf das Herausdampfen von Wassereinschlüssen aus dem Kristallinnern zurückzuführen sei.

Nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen des Verfassers an freitragenden Magnesium- und Zinkoxydkristallen verdampfen diese an sich sehr stabilen Objekte unter dem Einfluß intensiver Elektronenbestrahlung ebenfalls. Erstaunlicherweise bleibt hier jedoch, abweichend von den genannten Erfahrungen, manchmal ihre Oberfläche als freitragende Hülle bestehen (vgl. Fig. 1), die dabei unter Umständen eine gewisse Deformation erfährt. Die Oberfläche der Kristalle scheint also gegen den Verdampfungsprozeß stabiler zu sein als das Innere. Daß es sich in diesen „Hüllen"-Bildern nicht um Fresnelsche Beugungserscheinungen dünner Kristallnadeln, denen sie sehr ähnlich sehen (vgl. Fußnote 8, Abb. 7), sondern um scharf eingestellte Abbildungen handelt, konnte in einwandfreier Weise durch Veränderung der Scharfstellung (siehe oben) sichergestellt werden. In anderen dickeren Kristallen (vgl. Fig. 1 links und rechts) verdampfte nicht die Gesamtheit des Kristallinneren gleichmäßig, sondern vor allem ein Gebiet nächst der Oberfläche des Kristalls. Zwischen Objektrand und nicht verdampftem Kristallinneren befindet sich also ein Gebiet geringer Massendicke. Das Resultat ist wiederum eine Massenverteilung am Objektrand, deren entsprechende Intensitätsverteilung im Bilde eine

[8]) H. Boersch, Physik. Z. **44**, 202 (1943). Der Inhalt dieser Arbeit wurde vom Verfasser am 29. 1. 1943 im Clusius-Sommerfeld-Kolloquium der Universität München und von Herrn v. Laue am 6. 5. 1943 in der Preuß. Akademie der Wissenschaften vorgetragen.

[9]) E. Ruska, Kolloid-Z. **105**, 43 (1943).

[10]) M. v. Ardenne und E. Beischer, vgl. die Literaturzusammenstellung bei E. Ruska, Fußn. 9.

[11]) R. Meldau und M. Teichmüller, Z. Elektrochem. **47**, 640 (1941).

[12]) O. E. Radczewski, H. O. Müller und W. Eitel, Naturwiss. **27**, 837 (1939).

[13]) H. Ruska und R. Frühbrodt, Biologe 9, 69 (1940).

[14]) E. Kinder, Kolloid-Z. **96**, 86 (1943).

gewisse Ähnlichkeit hat mit denjenigen von Fresnelschen Beugungserscheinungen von Halbebenen, wie sie bei der üblichen Kondensorapertur und bei zu großer Entfernung des Objekts von der Linse auftreten (vgl. Fußnote 8, Fig. 7). Ähnliche Bildränder wurden übrigens auch an intensiv mit Elektronen bestrahlten Kristallen von Chromoxyd (vgl. Fig. 2) und Magnesiumoxyd beobachtet.

Die diesen merkwürdigen Resultaten zugrundeliegenden Ursachen sind wahrscheinlich durch folgende Faktoren bestimmt.

1. Die Temperatur im Innern des Kristalls ist nicht konstant, sondern erreicht in einiger Entfernung von der Oberfläche ihr Maximum, da sich die direkte Aufheizung durch Elektroneneinstrahlung in einer Schichtdicke (Eindringtiefe) vollzieht, die groß ist gegenüber der Schichtdicke, in der eine direkte Abkühlung infolge der Wärmetönung des Verdampfungsprozesses erfolgt. Infolge dieser Temperaturverteilung tritt eine derartige Gleichgewichtsverteilung der Fehlordnungserscheinungen[15]) ein, daß im Innern mehr Fehlstellen (Löcher) vorhanden sind als an der Oberfläche des Kristalls, so daß auf allein diese Weise eine Aushöhlung des Kristalls denkbar wäre.

2. Ferner besteht die Möglichkeit, daß sich in der Oberfläche Fremdsubstanzen anreichern, die eine Herabsetzung des Dampfdrucks dieser Schicht herbeiführen. Die Anreicherung könnte wiederum durch eine Gleichgewichtseinstellung infolge der Temperaturverteilung verursacht sein. Die Anreicherung von Fremdbestandteilen kann aber auch ihren Grund im Herstellungsprozeß selbst haben. So sind z. B. in Fig. 3 Aufnahmen von Magnesiumoxydkristallen wiedergegeben, die mit einer deutlich gegen das Innere abgesetzten Schicht umgeben sind. Diese Schicht ist in diesem Fall nicht die Folge eines Verdampfungsprozesses im Vakuum, sondern zeigte sich immer bei einem bestimmten, durch unbekannte Zusätze verfärbten Ausgangsmaterial. Wie sich aus Kristallgitter-Interferenzeffekten (vgl. die parallelen Streifen in einigen Kristallen der Fig. 3a) ergibt, ist der Kern kristallin, während über die Hülle zur Zeit keine derartige Aussage getroffen werden kann.

Selbstverständlich brauchen diese Prozesse nicht zu einer vollständigen Aushöhlung zu führen, sondern es können auch Zwischenzustände auftreten, in denen, wie in Fig. 1 links und rechts, die ursprüngliche Massendicke im Kern wenigstens angenähert erhalten bleibt, während sich unmittelbar zwischen Oberfläche und Kern ein Gebiet geringerer Massendicke ausbildet. Mit zunehmender Verdampfung rückt das Gebiet maximaler Temperatur gegen das Innere des Objekts vor.

Die durch Objektrandstrukturen unmittelbar verursachten Bildränder können selbstverständlich eine so geringe Ausdehnung besitzen, daß eine Auflösung nicht mehr möglich ist, insbesondere wenn Abbildungs- und Streueffekte hinzukommen, wie sie schon vorher geschildert wurden. Derartige Objektrandstrukturen, die sicher auch noch auf andere Weise entstehen können, haben aber auch vermutlich Anteil an Streuvorgängen, die im folgenden geschildert werden und die selbst in Verbindung mit Abbildungsvorgängen wiederum zu speziellen Bildrändern führen können.

Kristallgitter-Interferenzen.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[16]) ist gezeigt worden, daß sogenannte Nebenbilder in elektronenmikroskopischen Abbildungen auf die Wirkung von Kristallgitter-Interferenzstrahlen zurückzuführen sind. Zum Beispiel wird das helle Nebenbild der Fig. 4 nur sichtbar, wenn der zugehörige Kristall in Reflexionsstellung zum Primärstrahl liegt und die Objektivapertur genügend hoch ist, um den Interferenzstrahl in die Bildebene gelangen zu lassen. Daß Kristallgitter-Interferenzstrahl und Primärstrahl in der Bildebene nicht zur Deckung gelangen, liegt an dem nicht idealen Abbildungsvorgang. Die Nebenbildmethode ist also eine Elektronenbeugungsmethode, mit der besonders kleine Objekte untersucht (Feinstrahlmethode) und gleichzeitig elektronenmikroskopisch abgebildet werden können. Sie stellt eine spezielle Lösung dieser vom Verfasser gestellten und auch schon in anderer Weise gelösten Forderung dar[17]). Da die Entfernung Bild—Nebenbild eine Funktion des Öffnungsfehlers, des Beugungswinkels und des Abstandes Objekt—Dingebene ist, kann eine Bestimmung der Beugungswinkel entweder bei konstanter Scharfstellung und verschiedener Neigung durch Messung der Bildverschiebung oder bei konstanter Neigung des Primärstrahls und verschiedenen Abständen Objekt—Dingebene durch Messung der Nebenbildverschiebung vorgenommen werden. In Fig. 5 und Fig. 6 sind Aufnahmen wiedergegeben, deren Nebenbilder schmale Randbezirke der untersuchten Kristalle darstellen. Nur die schmalen Randbezirke dieser Kristalle liegen also in Reflexionsstellung. In anderen Fällen (z. B. Chromoxyd) wurde beobachtet, daß nur das Kristallinnere, nicht dagegen der Kristallrand reflektiert. Für dieses anomale Verhalten können verschie-

[15]) Nach W. Schottky und C. Wagner. Vgl. z. B. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen (Dresden und Leipzig 1937).

[16]) H. Boersch, Z. Physik **121**, 746 (1943).

[17]) H. Boersch, Ann. d. Phys. **27**, 75 (1936); Z. Physik **116**, 469 (1940) und **118**, 706 (1942); Physik. Z. **43**, 515 (1942).

Fig. 1. Reste von freitragenden Zinkoxyd-Kristallen nach intensiver Elektronenbestrahlung. $V = 75000:1$. $U = 88$ e KV.

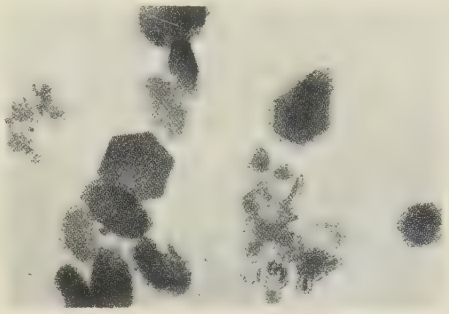
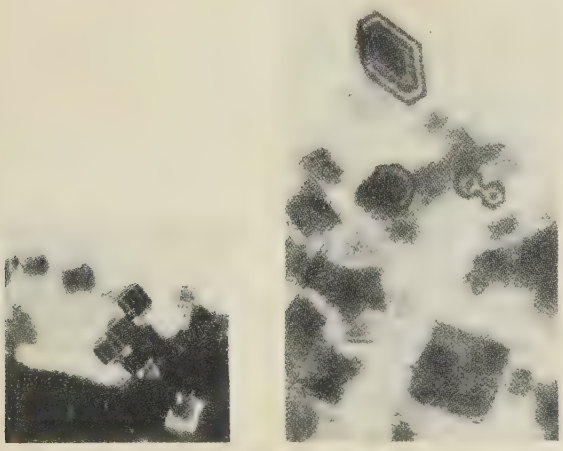


Fig. 2. Chromoxyd-Kristalle auf Zaponfolie nach intensiver Elektronenbestrahlung. $V = 46000:1$. $U = 88$ e KV.



a) $V = 46\,000:1$ b) $V = 52\,000:1$
$U = 88$ e KV

Fig. 3. Freitragende Kristalle aus der Flamme von verunreinigtem Magnesium mit Oberflächenschichten.

Fig. 4. Nebenbild eines Molybdänoxyd-Kristalls. $V = 37\,000:1$. $U = 38$ e KV.

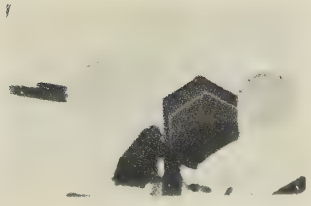


Fig. 5
Nebenbildrand eines Chromoxyd-Kristalls.
$V = 46\,000:1$. $U = 88$ e KV.

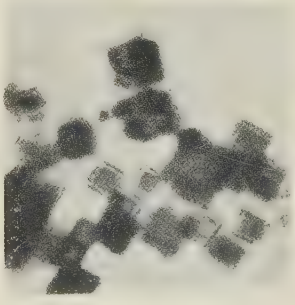


Fig. 6

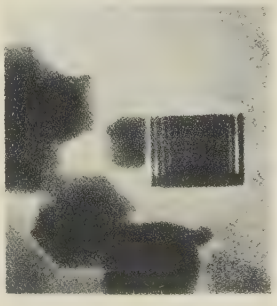


Fig. 7

Fig. 6. Nebenbildränder von Magnesiumoxyd-Kristallen. Um einen großen Abstand Bild—Nebenbild zu erreichen, wurde unscharf abgebildet, so daß außerdem Fresnelsche Beugungsränder auftreten. $V = 61\,000:1$. $U = 88$ e KV.

Fig. 7. Mehrfachränder eines Magnesiumoxyd-Kristalles mit Nebenbild (Interferenzen gleicher Objektdicke). Die Indizes der Kristallgitterreflexe sind (h 00), wie sich aus der Verschiebung der Nebenbilder in Richtung der Streifen bei Änderung der Scharfstellung ergibt. $V = 40\,000:1$. $U = 103$ e KV.

dene Gründe verantwortlich sein. Entweder ist der Rand, also die Oberfläche des Kristalls, anders strukturiert oder orientiert als das Kristallinnere. Hierfür könnten beispielsweise die erwähnten Objektrandstrukturen sprechen. Oder die Kristallgitter-Interferenz des Randes stellt eine Interferenz gleicher Dicke dar (Ewaldsche Pendellösung) [18, 19]) (vgl. z. B. Fig. 7). Daß Kristallgitter-Interferenzen gleicher Objektdicke wenigstens für einen Teil dieser Erscheinungen verantwortlich sind, konnte unmittelbar aus der periodischen Wiederholung der Ränder im Bild oder Nebenbild [vgl. z. B. die Hell—Dunkelkonturen in Fig. 2a [20]) und Fig. 7] erkannt werden. Für einen Teil des Beobachtungsmaterials war allerdings dieser Zusammenhang nicht evident (vgl. z. B. Fig. 5 und 6), so daß in diesen Fällen zwischen den genannten Möglichkeiten zur Zeit nicht entschieden werden kann. In manchen Fällen dürften auch Absorptionserscheinungen eine Rolle spielen.

Das anomale Verhalten des Kristallrandes hinsichtlich des Ansprechens von Kristallgitter-Interferenzen hat also wegen der damit verbundenen Änderung der Primärintensität Einfluß auf die Intensitätsverteilung im Bildrande[21]), vgl. Fig. 5 und 6. Da eine Kontrolle durch Nebenbilder infolge der begrenzten Objektivapertur nicht immer möglich ist, wird in solchen Fällen untersucht werden müssen, ob durch Veränderung der Neigung des Primärstrahls zum Kristall eine Änderung der Intensitätsverteilung des Bildrandes eintritt, da Kristallgitter-Interferenzen, jedenfalls solche von Raumgittern, stark neigungsabhängig sind.

Randwellenmaxima.

Nach früheren Beobachtungen[22]) können in den an Magnesiumoxydkristallen erzeugten Elektronenrandwellen Intensitätsmaxima mit Ablenkwinkeln von $\vartheta \leq 10^{-3}$ und wahrscheinlich auch darüber auftreten. Infolge nichtidealer Abbildung (Öffnungsfehler und unscharfe Abbildung) ist es möglich, daß diese Maxima nicht an den zugehörigen Bildort gelangen und zu unerwarteten Intensitätsverteilungen im Bildrand Anlaß geben. Durch Veränderung der Scharfstellungen muß eine Änderung der durch Randwelleninterferenzmaxima verursachten Bildränder eintreten. Eine Erklärung für das Zustandekommen der Randwellenmaxima wurde damals nicht gegeben. Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß sie nach Art der Braggschen Reflexion durch Interferenz der Randwellen zustande kommen, die an zwei (oder mehr) der vorher beschriebenen Grenzen der Massendichteverteilung am Rande des Objekts verursacht werden.

Diese Aufstellung von Effekten, die auf die Intensitätsverteilung der Ränder elektronenmikroskopischer Abbildungen Einfluß gewinnen und sich selbstverständlich überlagern können, erhebt keinen Anspruch auf Vollzähligkeit. Sie zeigt aber, daß unter Umständen ein sehr eingehendes Studium notwendig ist, ehe eine Entscheidung über die zugrundeliegenden Effekte getroffen werden kann.

Zusammenfassung.

Das experimentell aus dem Abstand zweier Punkte bestimmte Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops wird unter Umständen bei der Abbildung von Diskontinuitäten des Objekts, von Objektsgrenzen, nicht erreicht infolge der Ausbildung von Bildrändern.

Diese Bildränder können verschiedene Ursachen haben, die nicht immer aus einer einzigen Abbildung unmittelbar zu folgern sind.

1. Objektrandstrukturen. Die Bildränder sind ein unmittelbares Bild der Massendickeverteilung an der Objektgrenze. Die zugrundeliegenden Objektränder verschiedener Massendicke können entweder eine Eigenschaft des natürlichen Präparats oder unter dem Einfluß des Vakuums oder der Elektronenbestrahlung bzw. der Erhitzung erst im Mikroskop durch Verdampfung oder Zersetzung entstanden sein. Aufschluß über die Entstehung der Bildränder vermag in diesem Falle die zeitliche Verfolgung der Bildränder mit unter Umständen verstärktem Elektronenbeschuß oder Erhitzung des Präparats zu geben.

2. Streu- und Abbildungsvorgänge bei scharfer Einstellung. Bei scharfer Abbildung scharf begrenzter Objekte (ohne Objektrandstrukturen) entstehen Bildränder, deren Entstehung noch nicht ganz geklärt ist. Sie sind wahrscheinlich eine Folge des Öffnungsfehlers und der am Objektrand gestreuten Elektronen.

3. Fresnelsche Beugung. Die Ränder bei scharfer Einstellung gehen kontinuierlich über in die bei unscharfer Einstellung. Für große Entfernungen des Objekts von der Einstellebene

[18]) Vgl. z. B. E. Kinder, Naturwiss. **31**, 149 (1943).

[19]) W. Kossel, Naturwiss. **31**, 323 (1943).

[20]) Die kontrastreichen geschlossenen Mehrfach-Ränder in Fig. 2b dürften ebenfalls nach dem Erklärungsversuch von Kossel[19]) als Ausdruck der Ewaldschen Pendel-Lösung (Kristallgitter-Interferenzen gleicher Dicke) aufzufassen sein.

[21]) Auch Ruska (loc. cit.) macht Kristallgitter-Interferenzen für die Bildung von Rändern verantwortlich, allerdings handelt es sich in seinen Beispielen um typische leicht kenntliche Mehrfach-Ränder, die schon mehrfach beschrieben wurden, bzw. um Einfach-Ränder, deren Ursache auf Grund seines Beobachtungsmaterials wohl nur vermutet werden kann.

[22]) Siehe Fußnote 8.

konnten diese Ränder zurückgeführt werden auf die zum Teil interferenzmäßige Überlagerung der am Rand gestreuten Elektronen (Randwellen) mit dem Primärstrahl (Fresnelsche Beugung). Diese Ränder ändern sich in gesetzmäßig bekannter Weise mit der Entfernung Objekt—Einstellebene und mit der Kondensorapertur, wodurch eine Differenzierung gegenüber anderen Erscheinungen möglich ist.

4. Randwellenmaxima. Früher beobachtete Randwellenmaxima können unter Umständen durch Interferenz der Randwellen zustande kommen, die aus zwei oder mehr Grenzen der Massendickenverteilung des Objekts (Objektrandstrukturen) auftreten. Infolge nichtidealer Abbildung ist es möglich, daß diese Maxima nicht an den zugehörigen Bildort gelangen und Anlaß zu Bildrändern geben. Auch diese Erscheinung ist von der Entfernung Objekt—Dingebene abhängig.

5. Kristallgitter-Interferenzen. Mit der Nebenbildmethode wurde gezeigt, daß Ränder von Kristallen Kristallgitter-Interferenzstrahlen reflektieren können, während ihr Inneres nicht in Reflektionsstellung liegt und umgekehrt. Da im allgemeinen diese Reflexe nicht an den zugehörigen Bildort gelangen, wird die durch sie verursachte Schwächung des Primärstrahls im Bilde nicht kompensiert. Die Folge sind Bildränder, die auf Grund ihrer Entstehung stark von der Neigung des Primärstrahls zum Kristall abhängig sind.

Die Gründe für das anomale Verhalten der Kristallgrenze können darin bestehen, daß entweder die Oberfläche des Kristalls anders strukturiert oder orientiert ist als das Innere (Objektrandschichten) oder daß es sich um Kristallgitter-Interferenzen gleicher Dicke (Ewaldsche Pendellösung) handelt. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten war in den untersuchten Fällen nicht immer zu treffen.

Fig. 4 ist mit dem elektrostatischen Mikroskop des Verfassers[23]), die übrigen Abbildungen sind mit dem magnetischen Mikroskop von Siemens u. Halske[24]) hergestellt.

* * *

Der Verfasser hat der Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit und Herrn Prof. Dr. L. Ebert für interessante Diskussionen zu danken.

[23]) Physik. Z. **43**, 515 (1942).
[24]) Vgl. z. B. B. v. Borries und E. Ruska, Erg. exakt. Naturwiss. **1940**.

Aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes G. m. b. H., Berlin, und der Zelluloseforschungszentrale Peschelmühle.

Zusammenhänge zwischen morphologischer Struktur und Kettenlänge bei nativen Zellulosefasern.

Von H. Dolmetsch, E. Franz und E. Correns.

(Eingegangen am 11. Januar 1944)

In einer vorhergehenden Mitteilung[1]) wurde über den Nachweis eines bisher unbekannten Bauprinzips im Gefüge aller achsial strukturierten zellulosehaltigen Zellwände berichtet.

Die systematische Verfolgung der bekannten charakteristischen Querspalten, die bei der Natronlaugequellung säuregeschädigter Zellulosefasern auftreten, führte zur Aufdeckung eines regelmäßigen, durch die native Struktur bedingten Querspaltsystems.

Es läßt sich auch in der ungeschädigten Faser durch geeignet geleitete Quellungsreaktionen — vorzugsweise durch 2stufige Phosphorsäurequellung nach af Ekenstam[2]) und nachfolgendes Auswaschen — leicht mikroskopisch sichtbar machen.

Dieses Querspaltsystem teilt den massiven Mittelteil der Sekundär- oder Verdickungsschicht in breite, flachgängige Spiralflächen, deren Innenkanten an den Windungen der in gequollenem Zustand leicht sichtbaren Spirale der Innenwand der Sekundärschicht ansetzen und in Steigung, Dicke und Windungssinn mit dieser übereinstimmen, wie dies die Fig. 1 schematisch wiedergibt.

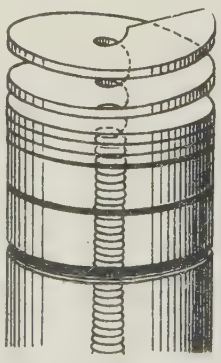


Fig. 1. Die Spaltfläche der „Querspirale" im Mittelteil der sekundären Verdickungsschicht einer Zellulosefaser (schematisch).

Da diese Spiralstruktur im Gegensatz zu den schmalen längs durchlaufenden Spiralwindungen der Fibrillen sich in erster Linie quer zur Faserachse erstreckt, sei sie hier kurz als Querspirale bezeichnet.

Im folgenden soll nun versucht werden, durch Kombination dieser Bauordnung mit den bereits bekannten Bauelementen der Holzfaser, wie sie im technischen Zellstoff vorliegt, die

[1]) J. makromolekulare Chemie, **1944**, Heft 7—9.
[2]) A. af Ekenstam, Svensk Pappers Tidning **5** (1942).

Kenntnis des morphologischen Gefüges zu erweitern. Von besonderer Bedeutung wird es hierbei sein, zu entscheiden, ob die Freilegung der verschiedenen Spaltflächen ohne Unterbrechung von Hauptvalenzketten möglich ist, da hieraus Schlüsse auf deren Lage gezogen werden können.

Die folgenden Darlegungen beziehen sich in erster Linie auf die Faserzellen des Fichtenholzes, doch wurden vergleichsweise auch andere zellulosehaltige Zellwände der verschiedensten Pflanzenarten untersucht.

Zunächst sei zur Orientierung die Einteilung der Nadelholzfaser in ihre verschiedenen Schichten wiedergegeben, wie sie sich nach dem heutigen Stand der Forschung darstellt. Die Faserzellen der übrigen untersuchten Pflanzenarten zeigten nur geringfügige Abweichungen von diesem Bauprinzip, abgesehen von der Art, Größe und Verteilung der Tüpfel, worauf in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden soll.

Der schematische Aufbau der Nadelholztracheide.

Die Anordnung der Schichten ist in Fig. 2 und 3 schematisch nach Kerr und Bailey[3]) mit Andeutung der Fibrillenrichtung wiedergegeben. Die Bezeichnung nach Trendelenburg[4]) lautet:

1. Klebschicht (Pektine).
2. Kambialwand (Primäre Wand).

A. Äußere
B. Mittlere
C. Innere
} Schicht der Verdickungswand (Sekundärwand).

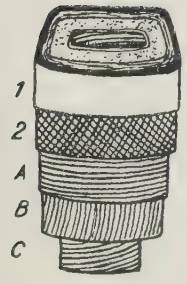


Fig. 2. Schichten der Fichtenholzfaser. Aufsicht.

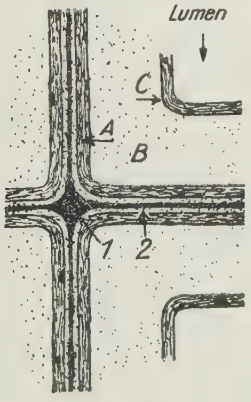


Fig. 3. Schichten der Fichtenholzfaser. Querschnitt.

Die aus Pektinen bestehende Klebschicht, welche für das innige Zusammenhaften der Holzzellen sorgt, wird beim Aufschlußprozeß vollständig entfernt und interessiert deshalb in diesem Zusammenhang nicht. Dasselbe gilt für die zellulosehaltige Kambialwand, die Zellwand der durch Teilung der Kambium-Mutterzelle neugebildeten Zelle, die während des Stadiums des Längenwachstums die einzige Hülle des Protoplasmas ist. Sie wird durch die Streckung sehr dünn und außerdem beim Aufschlußprozeß weitgehend entfernt, so daß auch sie keinen ins Gewicht fallenden Anteil des Zellstoffes bildet.

Den Hauptanteil der Zellstoffsubstanz bildet die sekundäre Verdickungsschicht. Sie wird gewöhnlich folgendermaßen unterteilt:

A. Die Außenschicht, fälschlich oft als „Primärlamelle" bezeichnet, tritt bei der Quellung zumeist als flachgängige Spirale, zuweilen auch als scheinbar strukturloses Häutchen, in Erscheinung. Sie trägt die Hoftüpfel und scheint vorwiegend aus Pentosanen und Lignin zu bestehen, da sie nur in geringerem Maße quillt und kein lösliches Nitrat liefert. Der mengenmäßige Anteil ist bei den Faserzellen des Buchenholzes ~ 12 Proz.

B. Die Mittelschicht liefert den größten Anteil der Zellstoffsubstanz. Sie erscheint gewöhnlich völlig homogen und zeigt auch bei der Quellung und Lösung keine Differenzierung. Jedoch läßt sie sich durch sehr vorsichtiges Variieren der Bedingungen oder durch spezielle Reaktionen, wie zum Teil im folgenden gezeigt werden soll, in charakteristische und regelmäßige Bauelemente unterteilen.

C. Die meist deutlich ausgeprägte innere Spiralschicht, die mit der Mittelschicht organisch verbunden ist.

A. Die äußere Schicht der Verdickungswand.

Die Bauelemente des äußeren Mantels der Sekundärschicht treten bei Quellungsuntersuchungen am deutlichsten hervor.

Zwar tritt er bei Quellungsreaktionen an hydrolytisch abgebautem Zellstoff meist nur als strukturlos abplatzendes Häutchen (z. B. vorhydrolysierter Fichtenzellstoff, Fig. 4a) oder

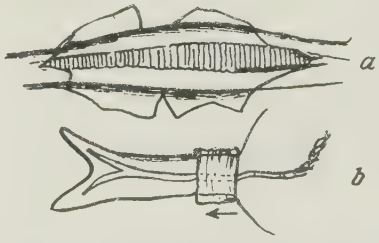


Fig. 4. Abplatzen und Zurückstülpen der amorph erscheinenden Außenschicht. V = 330mal.

[3]) Kerr und Bailey, Buch (1934 und 1937), 185.
[4]) Trendelenburg, „Das Holz als Roh- und Werkstoff" (München 1939), 101.

als bei der Quellung bis über das Faserende zurückgestülpter Schlauch in Erscheinung. (Kartoffelkraut-Holzfaser in Kupferoxydammoniak Fig. 4b).

Bei Quellungsreaktionen mit alkalisch aufgeschlossenem Zellstoff erkennt man dagegen sofort seinen Aufbau aus flachgewendelten Spiralen von großer Feinheit (ca. 1 μ), die gewöhnlich zu mehreren zu einem starken links windenden Spiralband oder zu Ringen zusammengeschoben werden (Fig. 5 und 6).

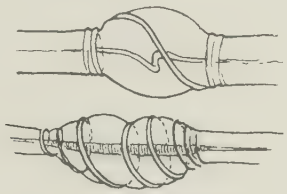


Fig. 5. Spiral- und Kugelbauchquellung. V = 330mal.

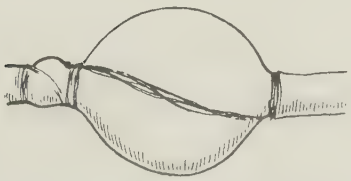


Fig. 6. Zusammensetzung eines starken Spiralbandes aus mehreren gleichlaufenden dünnen Spiralwindungen. (Fichtenholzfaser in Kupferoxydammoniak.) V = 330mal.

Die Windungen dieser Spiralen sind untereinander durch eine zarte Membran aus senkrecht dazu verlaufenden Fibrillen verbunden. Dieses Häutchen ist vermutlich ein Rest der Kambialwand (Primärschicht), wogegen sich die Spiralen morphologisch vielleicht als ein den Spiralverdickungen der Gefäße analoges Gebilde erklären lassen, das ursprünglich zur Verstärkung der Primärwand diente.

Von den ersten sich aus dem Prokambium entwickelnden Holzzellen, dem sogenannten primären Holz, sind derartige Ringversteifungen bekannt[5]). Ebenso finden sich sogar in den normalen Holzfasern gewisser Koniferen, z. B. der Douglasie, gut ausgebildete spiralige Wandversteifungen[6]).

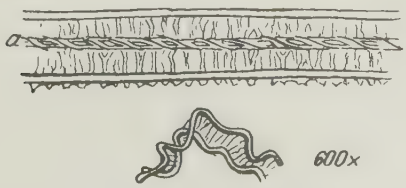


Fig. 7. Ausgestrecktes und loses Spiralband. (Fichtenholzfasern in Kupferoxydammoniak.) V = 600mal.

[5]) Trendelenburg, „Das Holz als Rohstoff" (München 1939), 60.

[6]) Trendelenburg, „Das Holz als Rohstoff" (München 1939), 68.

Fig. 7 zeigt ein abgelöstes und flach ausgestrecktes Band aus drei derartigen Spiralgängen mit dazwischen liegendem quer orientiertem Häutchen, mit Kupferoxydammoniak-Natronlauge aus der Außenschicht alkalisch aufgeschlossenen Fichtenzellstoffs isoliert, sowie ein derartiges Band in losem Zustande.

Fig. 8 bringt ein derartiges, ebenfalls aus drei Gängen bestehendes Spiralband, das sich nach Herauslösen der Mittelschicht wieder in der ursprünglichen Lage zusammengerollt hat. Bisweilen platzt auch die äußerste Schicht längs der Faserachse auf, wobei das in Fig. 9 wiedergegebene Fransenband entsteht. Dies kommt meist bei vierkantigen, flachen und gefäßartigen Faserzellen des Frühholzes vor, und man findet außer den leistenartigen Kantenverdickungen und Bruchstücken der Spiralgänge auch die Hoftüpfel auf den abgeplatzten Membranen (Fig. 10).

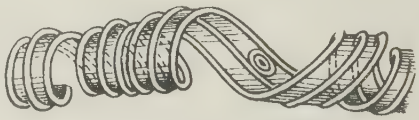


Fig. 8. Nach Auflösung der inneren Schichten wieder zusammengerolltes Spiralband. (Fichte-Sulfat in Kupferoxydammoniak.) V = 330mal.

Fig. 9. Fransenband durch Längsspaltung der Außenspiralen entstanden. V = 330mal.

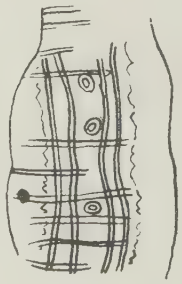


Fig. 10. Abgeplatzte Außenwand mit Kantenverdickungsleisten und Hoftüpfeln. (Frühholzfaser von Fichten-Sulfat-Zellstoff.) V = 330mal.

Die hier abgebildeten intakten Außenbruchstücke findet man nur bei schonend alkalisch aufgeschlossenem Zellstoff, wogegen sich zur Beobachtung der Mittelschicht sauer aufgeschlossener Zellstoff besser eignet. Übereinstimmend hiermit waren die Außenmembranen aller von uns untersuchten Holzfasern, der meisten Bastfasern und der Baumwolle aufgebaut.

Einen Sonderfall stellt vielleicht die Außenschicht des Schilfrohres dar (Fig. 11), bei der die beiden sich kreuzenden Elemente annähernd gleich stark ausgebildet und in gleichen Abständen angeordnet sind, so daß beim Zerreißen durch die Quellung der Mittelschicht leiterartige Gebilde entstehen.

Fig. 11. Teilweise geplatzte Spiralverdickungen der Außenschicht einer Bastfaser des Schilfrohres. V = 330mal.

Behandelt man endlich sehr schonend alkalisch aufgeschlossene Fichtenholzfasern mit einem Ligningehalt von z. B. noch 8 Proz. mit starken Säuren unter den Bedingungen der Totalhydrolyse, so bleiben zuletzt allein die Kantenleisten und eine Schicht nahezu senkrecht sie kreuzender Fibrillen zurück. Diese Bauelemente dürften also vorwiegend aus Lignin bestehen, während die bekannten, flach wendelnden Spiralen der Außenwand der Sekundärschicht eher aus leichter hydrolisierbaren Zellulosebegleitern, vermutlich Pentosanen, bestehen werden.

Hierfür spricht außer ihrem raschen Verschwinden bei saurer Behandlung der Zellstoffe, das in der vorhergehenden Mitteilung[7]) eingehend besprochen wurde, ihre Schwerlöslichkeit in Kupferoxydammoniak wie als Nitrat bzw. Azetat in Azeton und ihre von dem Verhalten der Zellulose abweichende Anfärbbarkeit mit Rutheniumrot und anderen Farbstoffen.

Genauere Untersuchungen zur Lokalisierung insbesondere der Pentosane sind noch im Gange.

B. Die Mittelschicht der Verdickungswand.

Die nach Innen folgende Mittelschicht der Verdickungswand ist weit schwieriger zu zergliedern, da sie bei den meisten Quellungsreaktionen als optisch homogene, durchsichtige und gummiartig elastische Masse zwischen äußerer und innerer Spiralschicht erscheint. Schon Bailey und Kerr[8]) wiesen nach, daß sie vorzugsweise aus Zellulose besteht. Nach Trendelenburg ist sie insbesondere bei Laubhölzern nur in geringem Maße verholzt[9]).

Infolge ihrer Dicke liefert sie den überwiegenden Teil der Zellstoffsubstanz, weshalb die Kenntnis ihres morphologischen Aufbaues für das Verständnis der Reaktionsweise der nativen Zellulose von besonderer Bedeutung ist.

Analog den leicht sichtbaren konzentrischen Lamellen in der Mittelschicht der Verdickungswand der Baumwollzellulose können durch geeignet geleitete Quellungsreaktionen auch an Holzfasern solche periodische konzentrische Unterteilungen festgestellt werden. Bailey und Kerr (1935 und 1939) fanden derartige Lamellen in der Mittelschicht des Spätholzes von Nadelholzfasern von Lärche und Kiefer. Sie entstehen durch wechselweise Ablagerung mehr oder weniger dichter Zellulose und dürften wohl als Tag- und Nachtbildung anzusehen sein (Balls und Hancock[10]).

Die beiden folgenden Fig. (12 und 13) zeigen derartige konzentrische Wachstumsringe an einem Querschnitt sowie an einer Längsaufnahme gequollener hydrolysierter Fichtenzellstoffaser. Eine photographische Wiedergabe dieser Lamellarstruktur folgt als Fig. 45 auf Tafel I.

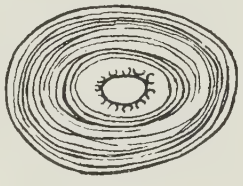


Fig. 12

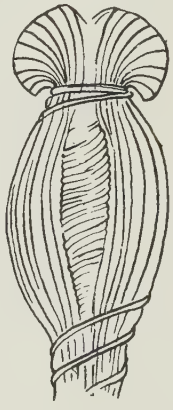


Fig. 13

Fig. 12. Konzentrische Wachstumsringe (Lamellen) an einem Querschnitt einer Fichtenholzfaser (extrahiert mit Kupferoxydammoniak-Natronlauge.) V = 330mal.

Fig. 13. Konzentrische Lamellen einer Fichtenholzfaser, längs. (Behandelt wie Fig.12, schwach gequetscht.) V = 330mal.

Auch bei Buchenzellstoff gelang es uns, durch vorsichtig geleitete Quellung und Extraktion leichter löslicher Anteile entsprechende Lamellen bloßzulegen. Die Zahl der Lamellen schwankte stark je nach dem Grad der Entwicklung der Verdickungsschicht, meist wurden 12 bis 40 Lamellen gezählt. Die Dicke war im hochgequollenen Zustand durchschnittlich 1 μ. Die bei Quellungsreaktionen nach Hydrolyse sichtbar werdende Längsstruktur ist so meist auf eine Trennung der Lamellen durch Herauslösen der weniger dicht gepackten und darum leichter hydrolisierbaren Substanz der Zwischenschichten zurückzuführen. Andererseits gelingt aber eine Aufteilung in Lamellen auch schon ohne abbauende Behandlung, z. B. durch kurzes Mahlen von in 10proz. Natronlauge gequollenem Sulfid-Zellstoff in der Schwingmühle oder durch schwa-

[7]) loc. cit.
[8]) Bailey und Kerr, Buch (1937), 268.
[9]) Trendelenburg, Buch (München 1939), 101.

[10]) Balls und Hancock, W. L. Balls, Proc. Roy. Soc., London Ser. B **90**, 542 (1919); **93**, 426 (1922).

ches Drücken von weitgehend von leicht löslichen Anteilen befreiten Zellstoffasern in stark gequollenem Zustand unter dem Deckglas (siehe Fig. 13). Hieraus ergibt sich, daß Hauptvalenzketten höchstens in untergeordnetem Maße von einer Lamelle in eine andere übertreten können.

Auch das nächst kleinere Bauelement, die Fibrillenbündel bzw. die Fibrillen kann man auf diese Weise besonders leicht an hydrolysiertem oder sauer aufgeschlossenem Zellstoff auffinden (Fig. 14 und 15).

Fig. 14. Isolierte Fibrillenbündel. V = 330mal.

Fig. 15. Isolierte Fibrillen. V = 330mal.

Diese Fibrillenbündel können wiederum in Fibrillen von offensichtlich einheitlicher Dicke zerlegt werden. Der Übergang ist in Fig. 16 deutlich zu erkennen. Die Breite der Fibrillenbündel bzw. die unmittelbare Aufspaltung in Grundfibrillen kann für jede einzelne Zelle individuell verschieden sein, ja, man findet häufig sogar bei derselben Holzfaser ein abweichendes Verhalten der äußeren oder inneren Lamellen (Fig. 17).

Fig. 16

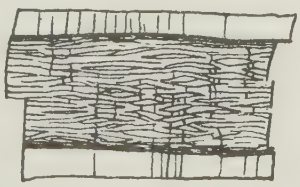


Fig. 17

Fig. 16. Übergang von Fibrillenbündeln in Fibrillen. (Fichtenholzfaser mit Kupferoxydammoniak-Natronlauge extrahiert.) V = 330mal.

Fig. 17. Verschieden ausgeprägte Längsstruktur der äußeren und inneren Schichten. V = 330mal.

Die Fibrillen haben eine Dicke von ca. 0,8 μ[11]) im gequollenen Zustand und stimmen also hierin mit der Dicke der Lamellen annäherungsweise überein. Sie sind in der unbehandelten Faser in parallelen, steilen Spiralen angeordnet, die sich aber beim Quellen oft unter Torsion der Faser bis parallel zur Längsachse aufdrehen (Fig. 18).

Fig. 18. Unterteilung in Fibrillen. Der äußere Mantel der Sekundärschicht erscheint durch Hydrolyse strukturlos. V = 330mal.

Wichtig ist, daß die Aufspaltung in Fibrillen ebenfalls ohne Unterbrechung von Hauptvalenzketten erfolgen kann [z. B. Mahlung von in Natronlauge gequollenem Zellstoff in der Schwingmühle (Fig. 19), vorsichtige Quellung und Extraktion leichter löslicher Anteile in Cuoxam[12]) oder Phosphorsäure und Natronlauge (abwechselnd) oder entsprechende Behandlung polymeranalog nitrierter Zellstoff-Fasern mit organischen Lösungsmittelgemischen].

Hieraus ergibt sich wiederum, daß Hauptvalenzketten nicht in größerem Umfang die Fibrillen untereinander verbinden.

Weiter ergibt sich aus polarisationsoptischen Untersuchungen Ambronns[13]), daß die Orientierung der Kristallite mit der Richtung der Fibrillen und nicht der Faserachse übereinstimmt.

Fig. 19

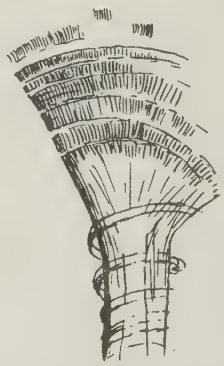


Fig. 20

Fig. 19. Aufspaltung einer Fichtenholzfaser in Fibrillenbündel und Fibrillen durch Schwingmahlung im feuchten Zustand. V = 330mal.

Fig. 20. Sichtbarwerden von Spaltflächen der Querspirale beim Auflösen einer nitrierten Fichtenholzfaser. V = 330mal.

[11]) E. Hägglund, Holzchemie (Leipzig 1939).

[12]) Vgl. hierzu Fig. 48 auf Tafel I.

[13]) W. K. Farr, J. physic. Chem. 42 (1938).

Die Kristallite und mit ihnen die Zellulosemoleküle müssen also innerhalb der Fibrillen und parallel zu ihrer Längsachse verlaufen.

In dieses grundsätzlich bereits bekannte und auch bei den vorliegenden Untersuchungen bestätigt gefundene Bauschema muß nun die in der vorhergehenden Mitteilung aufgedeckte Querspiralstruktur sinngemäß eingeordnet werden.

Hierbei ist vor allem zu beachten, daß auch diese Spaltfläche ohne Zerstörung von Hauptvalenzketten lediglich durch geeignete quellende und teillösende Hilfsmittel entwickelt werden kann[14]). Sowohl Staudinger[15]) als auch af Ekenståm[16]) haben eingehend dargelegt, daß bei der Behandlung von Zellstoff mit konzentrierter Phosphorsäure unter den angegebenen Bedingungen kein nennenswerter Abbau stattfindet. Auch in Kupferoxydammoniak unter Sauerstoffausschluß sowie bei der allmählichen Auflösung polymeranaloger Fasernitrate in organischen Lösungsmitteln (Fig. 20) erhält man als letztes Stadium vor der völligen Auflösung die Querspiralstruktur, obwohl der D. P. nicht verändert wird. — Dagegen gelingt es nie, allein durch mechanische Einwirkung ohne Zuhilfenahme sehr starker Quellung oder Hydrolyse die Spaltflächen der Querspirale sichtbar zu machen oder gar zu öffnen, abgesehen vielleicht von den Sprunglinien bei Bastfasern, die wahrscheinlich als mechanisch aufgeschlossene Spaltflächen der Querspirale angesehen werden können.

Aber auch dann, wenn die Querspirale durch die oben angeführten starken Quellungsmittel unter Vermeidung von Abbau freigelegt wurde, scheint noch ein festerer Zusammenhang zwischen den einzelnen Windungen zu bestehen, als dies bei den bisher untersuchten Spaltflächen der Fall war.

Wohl können sich die einzelnen Windungen unter dem Einfluß der radialen Quellung bis zu einem gewissen Grade etwas gegeneinander verschieben, was unter lebhafter Rotation der Faserenden entgegen dem Uhrzeigersinn zu einer gewissen Abwicklung der Querspirale führt. Die Faser erfährt hier unter bedeutender Verkürzung (bis auf ein Drittel) und Verdickung eine Torsion, die besonders bei flachen Frühholzfasern den Anschein einer rechtswindenden Spiralstruktur erweckt, die jedoch am Verlauf der Kantenverdickungen und Hoftüpfelreihen leicht erkannt werden kann (Fig. 21 und 22).

Trotzdem bleibt der Zusammenhang der einzelnen Spiralgänge untereinander weitgehend

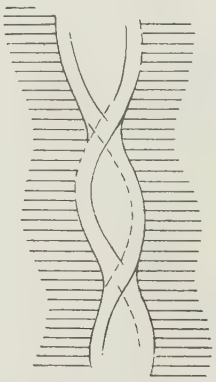


Fig. 21
Torsion der Faser durch Aufdrehen der Querspirale, erkennbar durch schraubenförmige Verdrehung der Lumenbegrenzung (Innenspirale). (Spätholz-Faser.)

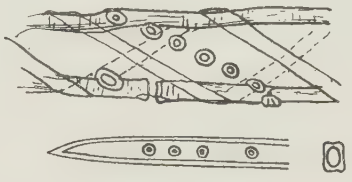


Fig. 22. Torsión der Faser durch Aufdrehen der Querspirale, erkennbar durch schraubenförmigen Verlauf der Tüpfelreihen und Kantenverdickungen auf der Faseroberfläche. (Frühholz-Faser.)

erhalten: Bei Zug in der Längsrichtung der Faser trennen sie sich nicht wie die Windungen einer Zugfeder, obwohl die Spaltflächen durch die ganze Länge der Faser sehr deutlich hervortreten. Erst bei stärkerem Zug oder Druck auf das Deckglas reißen einzelne Spaltflächen in radiale Richtung auf, wobei der stumpfe Winkel, den die beiden auseinanderweichenden Teile bilden, auf die Überwindung beträchtlicher Widerstände schließen läßt (Fig. 23).

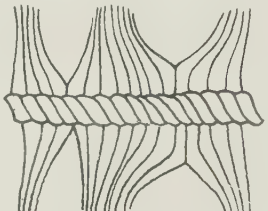


Fig. 23
Stumpfer Winkel beim Trennen der Querspiralschichten durch Druck auf die in Kupferoxydammoniak maximal gequollene Faser.

Erst im hochgequollenen Zustand trennen sich die Spiralwindungen auch ohne äußere mechanische Einwirkung, jedoch bleibt auch dann noch der Zusammenhang an der Innenspirale weitgehend erhalten.

Wenn nun zuletzt auch die Innenspirale an einzelnen Stellen durchreißt, so bilden einzelne zufällig noch zusammenhängende Windungen der Querspirale, die bis zuletzt noch intakt bleiben, querschnittartige Scheibchen, die bei manchen technischen Operationen — wie z. B. beim Filtrieren schlecht gelöster Viskose — als sogenannte „gelochte Quallenscheibchen“[17]), die

[14]) Vgl. hierzu Fig. 46 auf Tafel I.
[15]) Staudinger, Kolloid-Beih. **36**, 119 (1925).
[16]) A. af Ekenståm, Svensk Pappers-Tidn. **45**, 81 (1942).

[17]) E. Kühnel, Kunsts. u. Zellw. **21**, 369, 394 (1940). — J. Jurisch, Jentgens, Kunsts. u. Zellw. **22**, 346 (1940). — Krüger, Jentgens, Kunsts. u. Zellw. **1**, 5 (1941).

größten Schwierigkeiten verursachen können. Fig. 12 zeigt einen derartigen „natürlichen" Querschnitt.

Zusammenfassend kann auch von dieser Spaltebene gesagt werden, daß Hauptvalenzketten in wesentlicher Anzahl sie nicht überbrücken, wohl aber scheinen ihre vorspringenden Enden durch gegenseitiges Ineinandergreifen den korrelativen Kräften besonders günstige Verbindungsmöglichkeiten zu bilden, die erst durch stärkere Quellungsarbeit oder rein mechanische Kräfte überwunden werden können.

Die Dicke der Querspiralen, sowie ihre Drehrichtung läßt sich an mit Phosphorsäure behandelten Fasern am besten in der Nähe der Innenspirale beobachten. Sie wechselt von Faser zu Faser, wie auch bei verschiedenen Pflanzen. Die Dicke schwankt zwischen ca. 1 und 2 μ, die Steigung ist meist sehr gering (ca. 2—5 Grad), ihr Drehsinn linkswindend (im botanischen Sinne, also aufsteigend die Achse zur Linken). Meist 3—4 derartige Spiralen verlaufen ineinandergeschoben vom einen bis zum anderen Ende der Faser.

Im folgenden wird nun der Versuch gemacht, die Lage der Moleküle des hochmolekularen Zellulosegerüstes an Hand der Spaltebenen zu definieren.

Der nach dem Außerachtlassen der äußeren und inneren Spiralschicht zurückbleibende dickwandige Hohlzylinder des mittleren Teils der Sekundärschicht (Fig. 24) erlaubt wegen seiner Dickwandigkeit von ca. 10—50 μ an sich den Zellulosemolekülen jede beliebige Lage, wie dies auf der nebenstehenden schematischen Lagekugel angedeutet ist (Fig. 25).

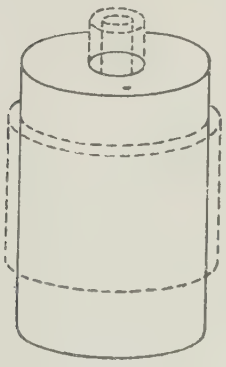


Fig. 24

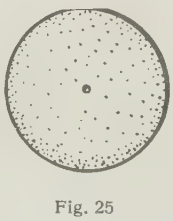


Fig. 25

Fig. 24. Hohlzylinder der Mittelschicht der Sekundärwand (schematisch).

Fig. 25. Lagenkugel zu Fig. 24, alle im Hohlzylinder denkbaren Molekülrichtungen angebend.

Die Punkte bezeichnen die Schnittpunkte einer Kugelfläche mit allen durch den Mittelpunkt gelegten Richtungen, die von den stabförmig angenommenen Zellulosemolekülen im entsprechenden Raum der zugehörigen Zeichnung eingenommen werden könnten.

Indessen wird diese Mannigfaltigkeit schon durch die Spaltflächen der Lamellen wesentlich eingeschränkt (Fig. 26). Mit einer Breite von ca. 0,35 μ im ungequollenen Zustand unterschreiten sie die Ausdehnung der längsten Moleküle (bei einem Pol. Grad von 3000 = 1,6 μ, so daß auf der Lagenkugel nur noch ein zylinderartiger Streifen belegt werden kann (Fig. 27).

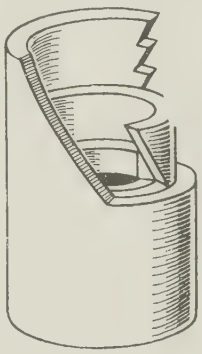


Fig. 26

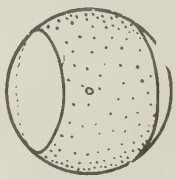


Fig. 27

Fig. 26. Unterteilung des Hohlzylinders durch die Spaltflächen der Lamellen (schematisch).

Fig. 27. Lagenkugel zu Fig. 26.

Die Unterteilung der Lamellen in Fibrillen engt die Zahl der den Kettenmolekülen möglichen Richtungen weiter ein (Fig. 28). Die Lagekugel zeigt Schnittpunkte nur noch an zwei kleinen Kugelkalotten mit dem Durchmesser der Fibrillen (Fig. 29).

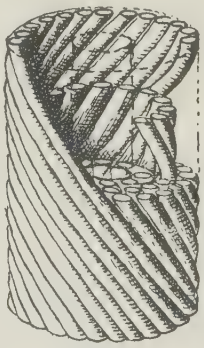


Fig. 28

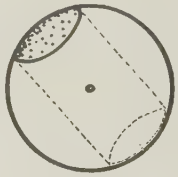


Fig. 29

Fig. 28. Weitere Unterteilung durch die Spaltflächen der Fibrillen (schematisch).

Fig. 29. Lagenkugel zu Fig. 28.

Wird nun die Querspirale mit den früher ermittelten Dimensionen (Dicke = Moleküllänge) als letzter geometrischer Ort in das bisher ermittelte Bauschema eingetragen, so lokalisieren sich die für die einheitlich langen Moleküle des Zellulosegerüstes allein in Frage kommenden Räume als Zylinder bzw. Quader von der Höhe der Moleküllänge (ca. 1,6 μ) und dem Durchmesser der Fibrillen (ca. 0,35 μ im ungequollenen Zustand) zwischen den Schnittflächen von Lamellen-, Fibrillen- und Querspiralspaltflächen (Fig. 30). Diese Spaltstücke stellen die kleinste Einheit dar, in die das Zellulosegerüst ohne Abbau gespalten werden kann und werden deshalb von uns in der Folge kurz als „Spaltstück" be-

zeichnet. Die einheitlich langen Moleküle können darin nur parallel nebeneinander liegend untergebracht werden, nur eine sehr geringe Streuung ist denkbar.

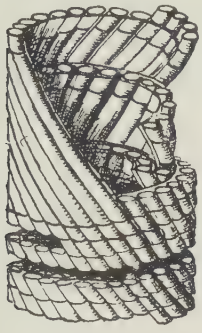


Fig. 30

Fig. 31

Fig. 30. Weitere Unterteilung durch die Spaltfläche der Querspirale (schematisch).

Fig. 31. Lagenkugel zu Fig. 30.

Diese Annahme wird durch die von Ambronn festgestellte Doppelbrechung parallel zur Fibrillenlängsachse bestätigt. Die Lagekugel (Fig. 31) zeigt nur zwei punktförmige Schnittstellen: Das Spaltstück muß zugleich der Sitz des Kristallits sein. Hierauf wird später noch zurückzukommen sein. — Die Übereinstimmung unserer Hypothese mit dem mikroskopischen Befund zeigt die folgende Gegenüberstellung der aus einer natürlichen Fichtentracheiden-Mittelschicht nach mehrstündiger Hydrolyse (mit 10proz. Schwefelsäure befeuchtet bei 70° getrocknet), durch Extraktion mit einer stark verdünnten Mischung von Kupferoxydammoniak und Natronlauge isolierten querunterteilten Spiralbänder (Fig. 32) mit der theoretisch ermittelten Struktur (Fig. 33).

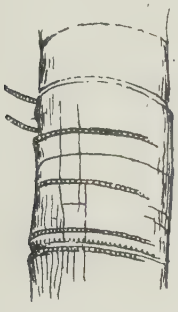


Fig. 32

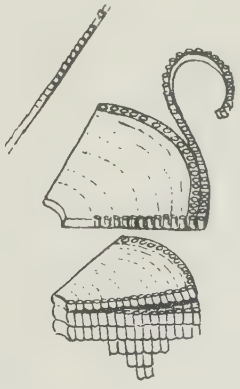


Fig. 33

Fig. 32. Querunterteilte Spiralbänder am Mittelteil der Sekundärschicht einer hydrolysierten Fichtenholzfaser. V = 330mal.

Fig. 33. Theoretisch ermittelte Spaltstückbänder (schematisch).

Während in diesem Falle mit hydrolytischer Spaltung und ohne wesentliche Quellung vorgegangen wurde, ändern sich die Verhältnisse etwas, wenn die Spaltflächen ohne Abbau, allein durch quellende und lösende Beeinflussung geöffnet werden. Durch die Quellung der zwischen den geordneten Spaltstücken liegenden weniger geordneten Bereiche beispielsweise mit Phosphorsäure verbreitert sich der Durchmesser der Faser auf das Zwei- bis Dreifache. Dies hat ein Aufdrehen der Querspirale unter gleichzeitiger Längsschrumpfung der Faser auf die Hälfte bis ein Drittel zur Folge. Fig. 34 gibt schematisch die Formveränderung wieder, die der bisher abgebildete Faserabschnitt hierbei erleiden würde. Interessant ist neben der räumlichen Trennung der Spaltstücke die gegenseitige Verschiebung durch die Scherwirkung der beim Aufdrehen aneinander entlanggleitenden Querspiralwindungen.

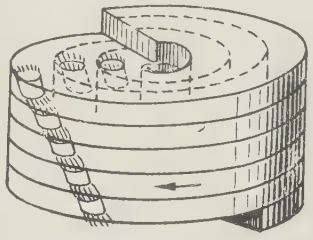


Fig. 34. Formveränderung des bisher abgebildeten schematischen Faserabschnittes durch Phosphorsäurequellung. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eine Querspirale gezeichnet.)

Hierin mag der Grund für das Verschwinden der Kennzeichen der Orientierung im Röntgendiagramm spannungslos gequollener nativer Fasern zu suchen sein [Verschmierung der Interferenzen längs der Debye-Scherrer-Kreise nach H. Mark[18])], die bei der Verstreckung wiederkehren. Die Kristallite selbst scheinen indessen hierbei nicht verändert zu werden.

Legt man nun durch wechselweise Durchdringung einer Faser mit hochverdünnten Kupferoxydammoniak- und Natronlaugelösungen sämtliche Spaltebenen frei, wobei bis zu 80 Proz. der Fasersubstanz (meist kurzkettige Anteile), in Lösung gehen kann, und entfernt dann wieder das Quellmittel, so bleiben in den Räumen der Spaltstücke sehr zahlreiche elliptische bis rund erscheinende Körner einheitlicher Größe zurück[19]), die, obwohl scheinbar voneinander getrennt, doch zunächst sehr deutlich ihre Anordnung in längsdurchlaufenden Ketten sowie in konzentrische Scheiben erkennen lassen (Fig. 39).

Ihre Dimension ist annäherungsweise $1 \times 0{,}6\,\mu$; größenordnungsmäßig wie in ihrem optischen (Doppelbrechung parallel zur längeren Achse) und chemischen Verhalten (sämtliche Zellulosereaktionen, Anfärbbarkeit mit substantiven Farbstoffen u. a.) stimmen diese Körperchen weitgehend mit den „Zellulose Particles" von W.

[18]) H. Mark, Physik u. Chemie d. Zell. (1932). 97.

[19]) Vgl. hierzu Fig. 49 auf Tafel I.

Farr[20]), sowie mit den „Dermatosomen" Wiesners[21]) überein.

Erhöht man die Lösekraft der benutzten Reagenzien noch etwas mehr, so verlieren die Teilchen plötzlich ihre raumgitterartige Anordnung und ballen sich zu unregelmäßigen Haufen zusammen oder verteilen sich in der Lösung[22]). Freie Partikel zeigen lebhafte Brownsche Bewegung. Nach dem Auswaschen des Lösungsmittels verändern sie ihre Dimensionen nicht wesentlich; sie scheinen also in schwächerer Kupferoxydammoniaklösung nicht zu quellen, was von W. K. Farr ebenfalls an ihren „Cellulose Particles" beobachtet wurde.

Derartige „Grundteilchen" umgeben die meisten angelösten nativen Zellulosefasern, wenn das Lösungsmittel vorsichtig ausgewaschen wurde und können auch in umgefällten künstlichen Zellulosefasern nachgewiesen werden.

Die Freilegung der „Grundteilchen" kann auch an isolierten Fibrillen (Fig. 35) oder an den etwas schwerer zugänglichen Spiralbändern (Fig. 36) verfolgt werden, die durch die Lamellenspalte aus der Querspirale herausgetrennt werden, wenn diese, durch Auftrocknen auf dem Objektträger fixiert, lösend oder hydrolysierend behandelt werden. (Der Pfeil bezeichnet die Längsrichtung der ursprünglichen Faser.)

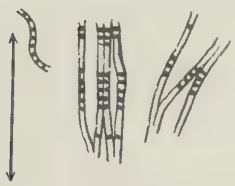


Fig. 35. Querunterteilung der Fibrillen. V = 600mal. (Der Pfeil bezeichnet die Längsrichtung der ursprünglichen Faser.)

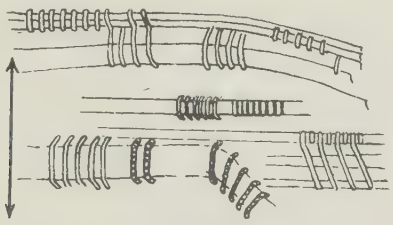


Fig. 36. Fibrillen mit Querunterteilung auf Bändern. V = 600mal. (Der Pfeil bezeichnet die Längsrichtung der ursprünglichen Faser.)

Die zuerst oft völlig homogen erscheinenden durchgehend gleich breiten Bänder lassen dann allmählich in regelmäßigen Abständen stärker lichtbrechende, scheinbar zylindrische Körper (Fibrillenabschnitte) hervortreten, während das dazwischen liegende Band dunkler erscheint. Auch Rippenbänder von mehreren Zentimeter Länge mit gleichmäßig langen Fibrillenresten in regelmäßigen Abständen, die mitunter bis zur Länge von 7 Grundelementen beiderseitig überstanden und meist in der Zugrichtung zurückgestreift waren, wurden häufig beobachtet (Fig. 37).

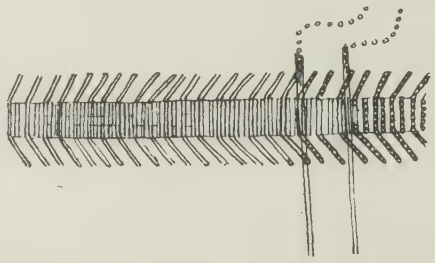


Fig. 37. Bandförmig angeordnete Fibrillenabschnitte mit zurückgestreiften Enden, teilweise in Grundteilchen aufgespalten, ebenso wie zwei isolierte Fibrillen. V = 600mal.

Diese Bänder, deren Zustandekommen übrigens sehr von den Aufschlußbedingungen des Zellstoffs abhängt, beweisen das Vorhandensein folienartiger Gebilde zwischen den Fibrillenlagen der verschiedenen Lamellen, was mit der Fremdhauttheorie Lüdtkes[23]) in Einklang stünde. Daß diese Zwischenhäute eine andere chemische Zusammensetzung aufweisen und beispielsweise die Zellulosebegleitstoffe enthalten, ist infolge des andersartigen Stoffwechsels während der Hell- oder Dunkelperiode ihrer Entstehung anzunehmen[24]); sicher ist aber, daß sie eine andersartige Struktur (Folien- oder Längsstruktur?) als die Fibrillen aufweisen und diese untereinander verkitten.

Die Lage dieser konzentrischen Hautschläuche und die Entstehungsweise der in Fig. 36 u. 37 wiedergegebenen Rippenbänder sei durch eine schematische Zeichnung (Fig. 38) angedeutet.

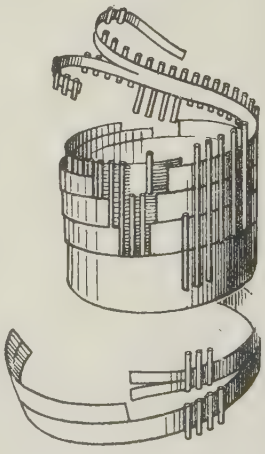


Fig. 38. Bandartig entlang den Querspiralflächen zerschlitzendes konzentrisches Hautsystem im Wechsel mit den Fibrillenlagen der Lamellen (schematisch).

Nähere Einzelheiten konnten an den kleinen Fibrillenabschnitten zunächst nicht beobachtet werden, da diese Körper größenordnungsmäßig an der Grenze des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskopes lagen. Vorgesehene elektronenoptische Aufnahmen dürften hierüber Aufklärung bringen.

Interessant ist, daß die Holzfasern sämtlicher untersuchter Pflanzen einen völlig einheitlichen

[20]) loc. cit. S. 8.

[21]) J. v. Wiesner, 8. Wien **93** I, 17 (1886); **99** (1890).

[22]) Vgl. hierzu Fig. 50 auf Tafel I.

[23]) M. Lüdtke, Zellulosechemie **1**, 1 (1933).

[24]) Wergin, Planta **33** (1943).

Aufbau nach dem eben beschriebenen Schema aufwiesen. Lediglich die Zahl der ineinandergeschobenen Querspiralen (Buche und Fichte 2, Kartoffel 3, Baumwolle 4) und die Dimensionen der Grundteilchen (z. B. bei Kartoffel-Holzfasern bis 2 μ Länge) wechselten in geringem Maße (Fig. 39—41).

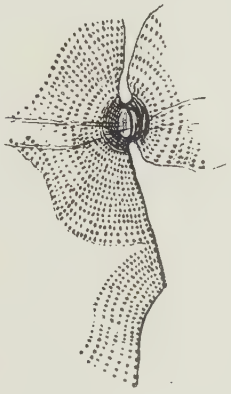


Fig. 39
Zellulosegerüst einer Fichtenholzfaser. V = 330mal.

Fig. 40. Zellulosegerüst einer Buchenholzfaser. V = 330mal.

Fig. 41. Zellulosegerüst einer Kartoffelkraut-Faser. V = 330mal.

Theoretisch kann die Lage der Zellulosemoleküle des Grundteilchens weiter folgendermaßen definiert werden:

Die Kettenlänge des von uns genauer untersuchten Sulfit-Buchenzellstoffes beträgt in der nach Extraktion der leichter löslichen und niederer polymeren Anteile zurückbleibenden ca. 20 bis 30 Proz. umfassenden Zellulosegerüstsubstanz nach neueren eigenen Untersuchungen 2700 bis 3100 P. G., also im Mittel 2900 (Nitrat). Auch Dörr[25]) findet durch fraktionierte Ausfällung von nitriertem Fichten-Sulfit-Zellstoff beträchtliche Anteile mit Kettenlängen bis zu einem Pol.-Grad von 3200 (Nitrat). Eine fraktionierte Fällung der in Azeton völlig in Lösung gebrachten nitrierten Zellulose-Gerüst-Substanz durch Wasserzugabe bewies die Abwesenheit wesentlicher Mengen niedriger polymerer Zellulose, so daß mit einem D. P. der Gerüstzellulose des Zellstoffes von ca. 3000 gerechnet werden kann.

Nach eigenen, bisher unveröffentlichten Messungen liegt dagegen der D. P. der 70 Proz. betragenden Gerüstzellulose von Baumwolle zwischen 3800 und 4200 (Nitrat), wie übereinstimmend bei fraktionierter Fällung und Auflösung gefunden wurde, so daß auf Grund der übereinstimmenden Bauweise beider Fasern auch mit einer noch wesentlich höheren Einheitlichkeit der Kettenlänge in nativen, noch nicht durch den Aufschlußprozeß abgebauten Holzfasern gerechnet werden kann. Die Länge eines Moleküls der Gerüstzellulose des Fichtenzellstoffes mit einem P. G. von 3000 Glukoseeinheiten ist nun 1,6 μ. Die Länge des zur Verfügung stehenden unspaltbaren Raumes wurde an normalen durchschnittlichen Buchen-Holzfasern entsprechend der Dicke der Innenspirale ebenfalls zu $\sim$1,6 μ gemessen. (Im gleichen Zellstoff fanden sich auch in geringerem Umfang Tracheiden mit etwas hiervon abweichenden Querspiraldicken.)

Die Übereinstimmung ist sehr gut und würde auch auf direkt optischem Wege die viskosimetrisch, osmotisch und durch Endgruppenbestimmung übereinstimmend sich ergebenden Kettenlängen bestätigen. Die Dimensionen des Grundteilchens derselben Holzfaser wurden dagegen zu 1 · 0,6 μ im Mittel bestimmt, wobei nur die scharf abgebildeten Teilchen ausgemessen wurden.

Auch der vermutlich aus hoch gequollener Substanz bestehende unsichtbare Hof, der die Teilchen umgibt und ihre direkte Berührung verhindert, wurde hierbei außer Acht gelassen. (1,5 · 1,1 μ wurden von W. K. Farr[26]) an den „cellulose particles" der Baumwolle beobachtet). Aus diesen Daten ergibt sich untenstehende schematisch wiedergegebene Anordnung (Fig. 42), welche sich auf Größenverhältnisse im hochgequollenen Zustand bezieht. Die gleichmäßig langen Hauptvalenzketten sind im Inneren des Spaltstückes (a) in Räumen von mikroskopisch sichtbaren Dimensionen (b) völlig dicht parallel gelagert und dadurch gegen Quellung, Lösung und Hydrolyse in gleichem Maße weitgehend geschützt. Sie genügen also hier den für Mizelle oder Kristallite geltend gemachten Bedingungen. Die gegen die (in der Zeichnung horizontal verlaufende) Spaltfläche der Querspirale vorstehenden Enden dürften pinselartig aufgelockert sein, ebenso wie auch die Zwischenräume mit weniger geordneter und niedriger polymerer Zellulose oder deren Begleitsubstanzen ausgefüllt sind. Mikroskopisch sichtbar sind

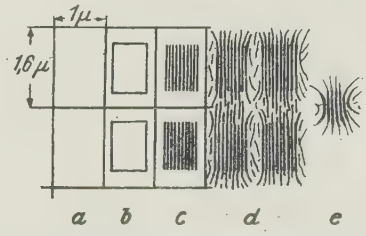


Fig. 42. Vermutliche Anordnung der Spaltstücke, Grundteilchen und Zelluloseketten im Gefüge der nativen Faser (schematisch).

[25]) Dörr, Chemiker-Ztg. 57/58, 272 (1940).

[26]) loc. cit.

bei den in Fig. 39—41 abgebildeten Präparaten nur die nicht aufgelockerten Kerne.

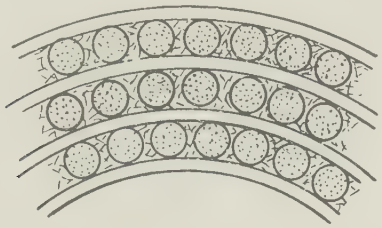


Fig. 43. Vermutliche Anordnung der Grundteilchen im Querschnitt der Sekundärwand (schematisch).
a) Geordnete Bereiche der Fibrillen,
b) weniger geordnete Zwischenbereiche,
c) Zusammenhängende Hautschichten unbekannter Struktur.

Die Fig. 43 gibt die vermutliche Anordnung der Grundteilchen im Querschnitt der hochgequollenen Sekundärwand schematisch wieder.

Hierzu sei bemerkt, daß die vorstehend angeführten Zahlen mehr größenordnungsmäßig zu verstehen sind, da die individuellen Unterschiede der einzelnen Zellen, wie auch die oft nicht genau definierbare Dimensionsänderung des beobachteten Objekts (Vergrößerung durch Quellung — Verkleinerung durch Hydrolyse und Ablösung) eine endgültige Festlegung der Abmessungen erschweren.

Aus denselben Gründen finden sich auch in der Literatur keine völlig übereinstimmenden Angaben über die Dimensionen der Fibrillen, Lamellen und Fibrillenabschnitte.

Die folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung von Literaturangaben hierzu.

Literaturangaben über die Dimensionen einiger Bauelemente nativer Zellulosefasern.

Forscher	Material	Fibrillen-Durchmesser in μ	Sichtbarer Teil der Fibrillenabschnitte (Dermatosomen usw.) Dimensionen in μ
v. Wiesner[1])	Baumwolle	—	ca. 0,5—1
Brand[2])	Cladophora	0,5	—
Haberlandt[3])	Birkenholz	0,5—0,8	—
Balls und Hancock[4])	Baumwolle	0,4	—
R. O. Herzog[5])	Baumwolle, Flachs, Hanf, Ramie, Zellst.	0,2—0,3	—
Ritter und Seborg[6])	—	—	0,45
Lüdtke[7])	Holzzellstoff	0,3—0,5	0,5×0,5—0,3
Seifriz	Alium u. a.	—	1 ×0,5
Frey-Wyssling[9])	Baumwolle	0,4	0,5×0,4
W. K. Farr[10])	Baumwolle	1,09	1,5×1,1
Hess (Wergin)[11])	Baumwolle	0,2—0,3	0,3×0,25
Eigene Messungen	Buchen- und Fichtenholzfasern	gequollen ∼0,8 ursprüngl. 0,35	gequollen und koaguliert: 1×0,6

[1]) J. v. Wiesner, S.-B. Akad. Wiss. Wien **93**, 17 (1886); Die Elementarstruktur (Wien 1892).
[2]) Brand, Ber. Dtsch. bot. Ges. **24**, 64 (1906).
[3]) G. Haberlandt, Beitr. allgem. Bot. **1**, 508 (1918).
[4]) W. L. Balls und H. A. Hancock, Proc. Roy. Soc., London Ser. B **93**, 426 (1922).
[5]) R. O. Herzog, Naturwiss. **16**, 420 (1928).
[6]) G. J. Ritter und R. M. Seborg, Ind. Engng. Chem. **22**, 1329 (1930).
[7]) M. Lüdtke, Zell. Chem. **6** (1933).
[8]) W. Seifriz, Protoplasma (Berlin) **21**, 129 (1934).
[9]) A. Frey-Wyssling, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen (Berlin 1935), 105.
[10]) W. K. Farr; J. physic. Chem. **42**, 1113 (1938).
[11]) K. Hess, Melliands Textilber. **24**, 292 (1943).

Ebenso ist über die äußere Form der Fibrillen und ihrer Abschnitte bis jetzt noch nichts Genaues bekannt; vermutlich sind sie zunächst prismatisch und runden sich während der Quellung und Auflösung ab.

Interessant ist, daß die Fibrillenabschnitte von allen Beobachtern als rundliche Körper einheitlicher Größe geschildert werden, deren Längsachse den Durchmesser meist um einen geringen Betrag überragt und die von einem unsichtbaren, zähen Medium umgeben sind. Dies begründet die Vermutung, daß in allen Fällen dieselben Körper beobachtet wurden, wobei die abweichenden Größenangaben wenn nicht durch Fehlerquellen bei der Auswertung so doch durch verschieden starke Auflockerung der geordneten Bereiche vom Rande her zu erklären wären. Da die aufgelockerten, d. h. gequollenen Randzonen

unsichtbar werden, dürften wohl eher die an der oberen Grenze liegenden Messungen den ursprünglichen Verhältnissen entsprechen.

Durch die Erkennung der Querspiral-Spaltfläche ergibt sich somit wieder ein Aufbauschema im Sinne der Nägelischen Mizellartheorie, wobei allerdings die backsteinartigen kristallinen Bereiche nicht gegeneinander versetzt angeordnet sein können. Die von Nägeli angenommene Kittsubstanz würde hierbei von weniger gut geordneter, möglicherweise auch schon in der Pflanze niedriger polymerer Zellulose im Verein mit anderen begleitenden Polysacchariden gebildet.

Die regelmäßige Anordnung der gleichlangen Zelluloseketten, vergleichbar der Lage einer Anzahl Streichhölzer in ihrer Schachtel, läßt eine weitere Querspaltung in die elektronenoptisch festgestellten sogenannten „Grundfibrillen[27]) entlang von in gleicher Höhe liegenden Lockerstellen möglich erscheinen. Solche könnten z. B. durch die von verschiedenen Forschern angenommenen Fremdgruppen, wie z. B. Karboxyl, Methoxylgruppen[28]) indiziert werden, die in regelmäßigen Abständen in den Zelluloseketten angeordnet sein sollen.

In diesem Zusammenhang sei betont, daß eine derartige Aufspaltung unter Zertrümmerung von Hauptvalenzketten zu keinen natürlichen Zellulose-Bauelementen, sondern zu Artefakten führt, weshalb die Bezeichnung „Grundfibrillen" vielleicht den tatsächlichen Verhältnissen nicht ganz gerecht wird. Die weitere Längsunterteilbarkeit der Fibrillen und damit auch der „Kristallite", die ebenfalls elektronenoptisch nach Schwingmahlung beobachtet werden konnte[20]), bietet gedanklich keine Schwierigkeiten.

Zu erklären wäre dagegen noch das außerordentlich starke Zusammenhalten der Fibrillen in ihrer Längsrichtung. Erst bei stärkster Quellung oder hydrolytischem Abbau treten die sie querunterteilenden Spaltflächen hervor, während beispielsweise bei rein mechanischer Bearbeitung von Zellstoff-Holzfasern (z. B. mit der Schwingmühle) Querunterteilungen der Fibrillen in den hier festgestellten Abständen nicht beobachtet werden konnten. Aber selbst bei so weitgehender Quellung und Herauslösung ungeordneter Anteile, wie sie die Fig. 39—41 zeigen, bleibt der Zusammenhang der sichtbaren Kristallite noch erhalten, obwohl sie durch optisch leere Zwischenräume getrennt erscheinen. Ebenso lassen sich an vielen Bastfasern die Querspiralflächen durch mechanische Einwirkung deutlich sichtbar machen (Sprunglinien), ohne daß der Zusammenhalt in der Längsrichtung wesentlich beeinträchtigt wird. Bei der Beobachtung der Bildung der Querunterteilung entsprechend den Fig. 35—37 zeigte es sich weiter, daß die optisch leeren Stellen nicht durch das Auseinanderweichen der dazwischenliegenden Teilchen, sondern durch das Verschwinden bzw. Unsichtbarwerden gewisser in regelmäßigen Abständen angeordneter Bereiche von vermutlich andersartiger Bauart entstehen.

Für die Verbindung der Kristallite zu Fibrillen ergeben sich hieraus folgende Möglichkeiten[29]):

1. Verbindung durch korrelative Kräfte zwischen den pinselartig aufgelockerten Enden der geordneten Bündel, wie dies in Fig. 38 dargestellt ist.
2. Verbindung der gleichfalls pinselartig aufgelockerten Enden ebenfalls durch korrelative Kräfte unter Zwischenschaltung einer Kittsubstanz aus
   a) niedriger polymerer Zellulose mit geringerem Ordnungszustand,
   b) Begleitsubstanzen, wie Xylanen, Mannanen, Galaktanen, Lignin (Inkrusten).
3. Verbindung nach 1. oder 2., jedoch unter Einschaltung von Hauptvalenzbrücken.
4. Durchlaufen einzelner Kettenmoleküle durch mehrere geordnete Bereiche im Sinne Frey-Wysslings[30]).

Die einfachste Möglichkeit stellt zweifellos die Verbindung mittels korrelativer Kräfte nach 1. und 2. dar, jedoch besteht noch keine völlige Klarheit darüber, ob diese Kräfte ausreichen, um die hohe Reißfestigkeit der nativen Fasern auch im nassen Zustande zu erklären.

Für die Einlagerung von Zwischenschichten (Kittsubstanz) aus fremdartiger Substanz spricht z. B. die hartnäckig festgehaltene Restmenge von ca. 3 Proz. Pentosan in Buchenzellstoff. Für die reine Baumwollzellulose scheidet jedoch diese Möglichkeit aus.

Die Anwesenheit niedriger polymerer Zellulose in den Lockerstellen ist bei chemisch bearbeiteten Fasern auf alle Fälle zu erwarten, da der Abbau an den Lockerstellen einsetzt. Dieser kurzkettigen Zellulose darf aber kein wesentliches Bindevermögen zugesprochen werden, da sie herausgelöst werden kann, ohne daß der Zusammenhalt wesentlich beeinträchtigt wird.

Unauslöbar eingebaute kurzkettige Zellulose

[27]) K. Hess, Melliand Textilber. **24**, 8, 333 (1943); E. Franz, E. Schiebold, L. Wallner, Z. Ver. Dtsch. Chem., Verl. Chemie, Beih. **47**, 114 (1942).

[28]) E. Schmidt, W. Jandebeur, Hecker, E. Coffari und E. I. Strecker, Ber. **12**, 2345 (1937).

[29]) Vgl. hierzu auch E. Franz, Die Chemie **56**, 113 (1943).

[30]) z. B.: A. Frey-Wyssling, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen (Berlin 1935), 102.

müßte durch fraktionierte Fällung eines durch fraktionierte Lösung erschöpfend von löslichen kurzkettigen Anteilen befreiten hochpolymeren Zellulosegerüstes (entsprechend den Fig. 35—37) erfaßt werden können. Für Baumwollzellulose konnte auf diesem Wege die Einheitlichkeit der hochpolymeren Anteile bewiesen werden, während die endgültige Untersuchung einer ohne Abbau hergestellten Holzzellulose noch durchgeführt werden soll.

Als Hauptvalenzbrücken kämen vor allem Esteroxybrücken in Frage, wie solche von Staudinger und Sohn[31]) zur Erklärung des abweichenden P.-Grades nativer Zellulosen in Kupferoxydammoniak und als Nitrat herangezogen wurden. Diese Bindungen lassen sich aber wie die meisten anderen der hier denkbaren Hauptvalenzbrücken durch alkalische Behandlung leicht verseifen, ohne daß damit der Zusammenhang der Grundteilchen gelöst würde.

Die Annahme durchlaufender Zelluloseketten erscheint statistisch unwahrscheinlich, da diese Moleküle dann wenigstens die doppelte Länge der übrigen haben müßten; auch das leicht beobachtbare plötzliche Auseinanderfallen der Grundteilchen bei kontinuierlicher Steigerung des Quellungseffektes wäre in diesem Falle ohne Abbau schwer zu erklären.

Rückschlüsse auf die Bildung der Zellulose in der lebenden Zelle.

Das Zustandekommen des hier dargestellten Aufbaues der Pflanzenfaser während des Wachstums der Zelle ist ebenfalls leichter zu erklären als das Umschwenken der Wachstumsrichtung der Spiralen des äußeren und inneren Mantels der Sekundärschicht und der Fibrillen der Mittelschicht gegeneinander um fast 90°, wie man es sich bisher vorstellen mußte.

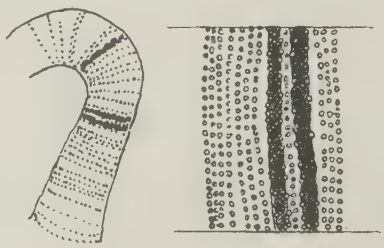
Den Aufbau der gesamten Sekundärschicht beherrscht nun durchgehend ein flachgängiges, bei der Fichten-Holzfaser — wie bei den meisten anderen achsial gebauten Zellwänden — linkswindendes Spiralsystem mit meist 2 oder 3 Gängen übereinander. Lediglich die Steigung der äußeren Schicht weicht gewöhnlich um wenige Grad von der allgemeinen Richtung ab, wie sie auch weniger fest mit den übrigen Schichten verbunden ist. Daß zwischen ihrem Aufbau und der Bildung der folgenden Verdickungslamellen die Wachstumsvorgänge einen gewissen Sprung machen, läßt sich auch aus der Tatsache entnehmen, daß die Substanz der äußeren Spirale von derjenigen des übrigen Teiles abweicht (z. B. Bildung eines unlöslichen Nitrats, Unterschiede in Quellbarkeit und Hydrolysiergeschwindigkeit).

Man kann sich nun vorstellen, daß die Bildung der Lamellen durch Apposition aus spiralförmig die Zelle durchziehenden Plasmaströmungen erfolgt, wie solche an lebenden Zellen verschiedentlich beobachtet wurden[32]). Geklärt ist allerdings noch nicht, ob der Rückfluß des Plasmas im Inneren der Zelle oder nach Umkehr der Richtung in einer anderen Spiralwindung erfolgt. Die wechselweise Ablagerung dichter oder lockerer, geordneter oder ungeordneter Zellulose in den Lamellen ist im Zusammenhang mit dem umgekehrten Stoffwechsel der Pflanzen bei Tag und Nacht leicht verständlich.

Die Bildung der Fibrillen könnte möglicherweise als periodische Koagulation aufgefaßt werden.

Die Spirale der innersten Schicht, die das Lumen begrenzt, stimmt in Steigung, Dicke und Windungssinn mit der Querspirale der Mittelschicht überein. Da das Wachstum der Verdickungsschicht hier zum Abschluß kam, ist ihre stärkere Entwicklung, sowie die bessere Verbindung der einzelnen Windungen untereinander verständlich.

Die Einlagerung der Inkrusten dürfte ausschließlich in den nicht kristallinen Bereichen stattfinden, so vor allem auch in den pinselartig aufgespaltenen Enden der Kristallite[33]). (Fig. 44) zeigt die Verklebung der Kristallite in einer schwach aufgeschlossenen teilweise verholzten Bastfaser aus Maulbeerruten durch dunkelgefärbte Inkrusten (Lignin?), die in quer zur Faserachse gerichteten Schichten verläuft. Die hier ebenfalls deutlich sichtbaren Grundteilchen zeigen dagegen in den verholzten Bereichen keine andere Gestalt oder Größe.



V = 330mal V = 1400mal

Fig. 44. Einlagerung der Inkrusten in teilweise verholzter, schwachaufgeschlossener Bastfaser aus Maulbeerruten. (Quellung in Kupferoxydammoniak.)

Zusammenfassung.

Die Kombination eines neu aufgefundenen Bauprinzips aller achsial strukturierter Zellulose-

[31]) H. Staudinger und A. W. Sohn, Zell. Chem. 2, 25 (1940).

[32]) Zusammenfassung der Literaturangaben hierüber siehe A. Frey-Wyssling, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen (Berlin 1935), 130.

[33]) Vgl. auch K. Freudenberg und Th. Ploetz, Zell. Cellul. 9, Heft 6, 262 (1941).

Fig. 45

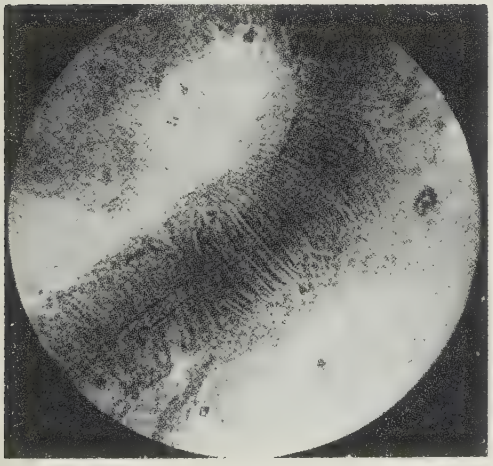


Fig. 46

Fig. 47

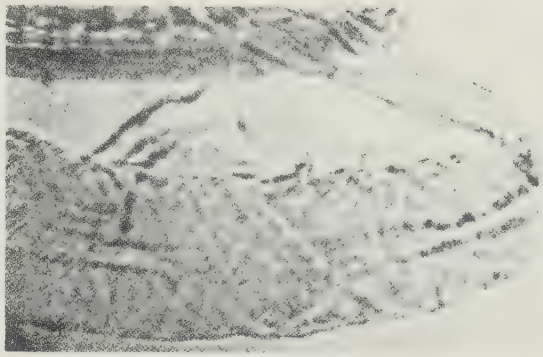


Fig. 48

Fig. 49

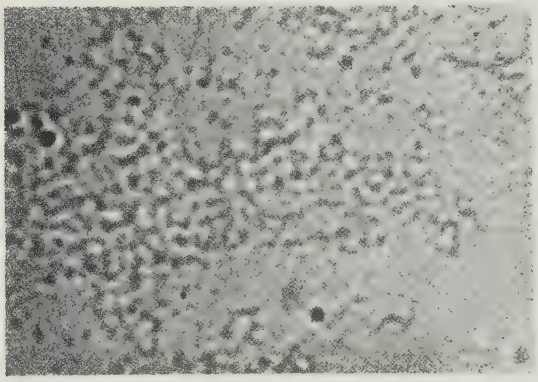


Fig. 50

Fig. 45. Lamellenstruktur der Fichtenholzfaser (Sulfitaufschluß, gequollen in Kupferoxydammoniak-Natronlauge). V = 430 mal.

Fig. 46. Querspiralstruktur der Fichtenholzfaser (Sulfitaufschluß, Phosphorsäurequellung, Kongorotfärbung). V = 200 mal.

Fig. 47. Querspiral- und Lamellarstruktur der Fichtenholzfaser mit Spiralwindungen des inneren Mantels der Verdickungsschicht. (Phosphorsäurequellung.) V = 200 mal.

Fig. 48. Fibrillen der Fichtenholzfaser (gequollen in Kupferoxydammoniak-Natronlauge). V = 460 mal.

Fig. 49. Partikel der Fichtenholzfaser im Fibrillenverband. (Leicht lösliche Anteile mit Kupferoxydammoniak weggelöst, mit Kongorot gefärbt, photograph. Negativ.) V = 200 mal.

Fig. 50. Partikel der Fichtenholzfaser, isoliert und frei beweglich, mit Kongorot gefärbt. V = 1400 mal.

fasern mit den bisher bekannten Bauelementen ließ theoretisch auf die Existenz kleinster einheitlicher Bauteile schließen, die im weiteren durch geeignete Quellungs- und Lösungsvorgänge an Holzfasern aus Zellstoff mikroskopisch sichtbar nachgewiesen werden konnten.

Diese kleinsten Bauelemente erfüllen in ihrem Aufbau sämtliche Bedingungen, die für den Begriff des Mizells oder Kristallits geltend gemacht wurden.

Ihre Länge entspricht größenordnungsmäßig der auf viskosimetrischem Wege ermittelten Kettenlänge der hochpolymeren Anteile des betreffenden Zellstoffnitrats, ihre Breite stimmt ebenso mit dem Durchmesser der Fibrillen überein.

Ihre Enden liegen in mehreren Flächen, die als flachgängige Spiralen die Verdickungsschicht von einem Faserende zum anderen durchziehen, und die durch geeignete Quellungsreaktionen als Spalten deutlich sichtbar gemacht werden können.

Der gegenseitige Abstand dieser Spaltflächen dürfte einen Hinweis auf die ursprüngliche vermutlich einheitliche Kettenlänge der nativen Zellulosefaser geben.

Aus dem Institut für Zellwollforschung, Berlin-Dahlem.

Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer, II.[1])

Molekülstruktur, Kolloidstruktur und physikalische Eigenschaften der mesomeren Kettenpolymeren.

Von W. Broser, K. Goldstein und H.-E. Krüger (Berlin).

(Eingegangen am 12. Januar 1944)

„— anschauen, die Dinge selbst zu uns reden lassen, dann aber dies alles im Begriff absetzen und niederlegen, um es sicher zu besitzen; das gibt neue Erkenntnisse."
Schopenhauer,
zitiert von Wo. Ostwald (36).

A. Einleitung.

1. Vorbedingung für das Auftreten von guten Fasereigenschaften ist im allgemeinen das Vorliegen von Fadenmolekülen großer Länge, d. h. hohen Molekulargewichts.

Abweichend hiervon zeigen einige Polymere trotz eines vergleichsweise niedrigen Molekulargewichts ganz ausgezeichnete Fasereigenschaften. Zu dieser Gruppe gehören die von Carothers (7, 11) hergestellten Kondensationspolymere (Polyamide, Polyester, Polykarbonsäureanhydride usw.) sowie eine Reihe anderer ähnlicher Polymerer (Polyharnstoffe, Polyhydrazide usw.).

Zur Erklärung dieses besonderen Verhaltens sind schon verschiedene Vorstellungen entwickelt worden.

Für den speziellen Fall der Polyamide führt Brill (3, 4) diese besonderen Eigenschaften auf das Vorhandensein von „Wasserstoffbindungen" zwischen den NH-Gruppen und den CO-Gruppen benachbarter Fadenmoleküle zurück.

Bei den Polyestern, Polysäureanhydriden, Polyamiden aus sekundären Aminen usw. kann jedoch infolge Fehlens des Wasserstoffatoms an der charakteristischen Gruppe die Wasserstoffbindung zur Erklärung nicht herangezogen werden.

Nach Staudinger und Jörder (71) ist die Ursache für die hohe Festigkeit der Polyamide darin zu suchen, daß „senkrecht zur Faserachse eine Verknüpfung der polaren CO-Gruppe mit den polaren NH-Gruppen durch Nebenvalenzkräfte" besteht.

Da sich auch aus den ebenfalls relativ kurzkettigen Polyestern[2]) Fasern von hoher Festigkeit erhalten lassen, folgern sie jedoch weiter, daß diese Annahme „nicht in dieser Form zutreffend sein kann" und ziehen unter Hinweis auf die an Äthylzellulose gewonnenen Erkenntnisse (70) die Möglichkeit in Betracht, daß „die hohe Festigkeit dieser Fasern auf die besonderen Spinnbedingungen", also auf die Fadenbildung aus dem Schmelzfluß zurückzuführen sei.

Auch dieser Erklärungsversuch ist unbefriedigend, denn einerseits zeigen auch aus Lösungen gesponnene Polyamide (74) gute Fasereigenschaften und andererseits müßten — wenn den Spinnbedingungen ein überragender Einfluß zukäme — auch aus der Schmelze gesponnene Fäden aus relativ niedrigmolekularem Polystyrol[3]) ebenfalls sehr gute Festigkeitseigenschaften zeigen. Dies ist jedoch bekanntlich nicht der Fall.

Diese Vorstellungen mögen das Verhalten speziell der Polyamide unserem Verständnis teilweise nähergebracht haben, sie sind jedoch zur Erklärung der hohen Faserfestigkeit und einiger anderer damit zusammenhängender Eigen-

[1]) I. vgl. Kolloid-Z. **105**, 131 (1943). Mitt. Nr. 5 des Instituts für Zellwollforschung; Mitt. Nr. 4: Chemie **56**, 288 (1943).

[2]) Die erste von Carothers bereits 1932 hergestellte vollsynthetische Faser von guter Festigkeit war eine Polyesterfaser (11). Dieser Befund stimmt damit überein, daß — wie es auf S. 190 der zitierten Arbeit heißt — „mittlerweile (1941/42) im hiesigen (Freiburger) Laboratorium festgestellt wurde, daß sich auch aus den relativ kurzkettigen Superpolyestern Fasern von hoher Festigkeit erhalten lassen."

[3]) D. h. vom Molekulargewicht 10000 ... 20000.

tümlichkeiten der eingangs erwähnten Klasse von Hochpolymeren von einem einheitlichen Standpunkt aus nicht geeignet.

2. Zu einem tieferen Verständnis des Verhaltens der faserbildenden Hochpolymeren kann man nur gelangen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die makrophysikalischen Eigenschaften eines Stoffes — besonders bei Hochpolymeren — zu einem großen Teil durch seine Kolloidstruktur bedingt sind. Diese wiederum wird durch die Form und Größe der Makromoleküle sowie durch den zwischenmolekularen Bindungszustand bestimmt.

Umgekehrt folgern wir, daß die gemeinsamen physikalischen Eigenschaften der im ersten Abschnitt erwähnten Hochpolymeren auf gemeinsame Züge in ihrer Kolloidstruktur zurückgeführt werden können. Somit müssen sich auch Ähnlichkeiten in den die Kolloidstruktur bestimmenden Faktoren entdecken lassen. Die nahezu gleiche Form (Fadenmoleküle) und Größe (Molekulargewicht ca. 10000 ... 20000) der Makromoleküle fällt ohne weiteres auf. Hinsichtlich des zwischenmolekularen Bindungszustandes sind dagegen Zusammenhänge nicht ohne weiteres zu erkennen und bisher noch nicht aufgezeigt worden. Es ist aber nach dem oben Gesagten zu erwarten, daß auch der zwischenmolekulare Bindungszustand bei allen hier betrachteten Polymeren weitgehend der gleiche sein muß.

Es erhebt sich nun die Frage, welcher Natur diese zwischenmolekularen Kräfte sind.

In der ersten Mitteilung (48) dieser Reihe wurde gezeigt, daß in den Kettenmolekülen aller eingangs erwähnten Polymeren in bestimmten Abständen mesomere Gruppen (Ester-, Amid- u. a. Gruppen) auftreten. Es wurde daher für alle diese Polymere der Sammelbegriff „mesomere Kettenpolymere" geprägt.

Zur vollständigen Beschreibung der mesomeren Gruppen ist eine unpolare und eine zwitterionische (polare) Grenzformel erforderlich; zur Kennzeichnung des tatsächlich vorliegenden Zwischenzustandes dieser mesomeren Gruppen wurde der Begriff „Meta-Zwitterion" vorgeschlagen. Der zwischenmolekulare Bindungszustand wurde auf den Dipolcharakter der Meta-Zwitterionen zurückgeführt und „Meta-Ionen-Beziehung" genannt.

Es ist die allen mesomeren Kettenpolymeren gemeinsame chemische Konstitution, d. h. das Vorhandensein der Meta-Zwitterionen, die zur Ausbildung des gleichen zwischenmolekularen Bindungszustandes — nämlich der Meta-Ionen-Beziehung — führt. Diese bedingt ihrerseits die gleiche oder ähnliche Kolloidstruktur und damit das gemeinsame physikalische Verhalten.

B. Aufgabenstellung.

3. In der vorliegenden Arbeit soll der früher induktiv abgeleitete Begriff mesomere Kettenpolymere „mit anderen Ergebnissen verknüpft, verallgemeinert und somit ‚theoretisch begründet' werden" [Wo. Ostwald (36)].

Die chemische Konstitution, will sagen, die Atomanordnung und die Valenzelektronenverteilung reicht dazu allein nicht aus. Es verdient noch ein weiteres Prinzip Beachtung: die Molekülstruktur[4]), d. h. die Gestalt und Größe sowie das innere und äußere Kraftfeld der Moleküle.

Die Molekülstruktur der mesomeren Kettenpolymeren wird im Zusammenhang mit ihrer chemischen Konstitution behandelt. Hierzu werden die an niederpolymeren Stoffen mit Hilfe physikalischer Methoden gewonnenen Kenntnisse der Kernabstände, Valenzwinkel und Wirkungsradien der Atome herangezogen. Auf diese Weise wird ein räumliches Modell der Fadenmoleküle aufgebaut. Auf Grund der chemischen Konstitution können Aussagen über die Ladungsverteilung in den mesomeren Gruppen und damit über das äußere Kraftfeld der Moleküle gemacht werden.

Die Kolloidstruktur, d. h. die Art und Weise, in der sich die Fadenmoleküle unter Mitwirkung des äußeren Kraftfeldes zum Festkörper zusammenlagern, wird an Hand des räumlichen Modells dann weiter untersucht. Hierzu werden die allgemeinen Vorstellungen der Kolloidwissenschaft herangezogen.

Das so gewonnene Bild wird zu den bisher beobachteten physikalischen Eigenschaften in Beziehung gesetzt.

C. Die Molekülstruktur.

4. Die Moleküle der mesomeren Kettenpolymeren sind — von etwaigen Verzweigungen abgesehen — Fadenmoleküle von ca. 1000 Å Länge, die in bestimmten Abständen die charakteristischen mesomeren Gruppen enthalten. Den räumlichen Bau dieser mesomeren Gruppen geben für einige typische Vertreter die Fig. 1 bis 3 wieder.

Die benutzten Kernabstände und Valenzwinkel sind in Tabelle I, die Wirkungsradien in Tabelle II zusammengestellt; die Tabellen enthalten außerdem noch die Verbindungen, an denen sie gemessen, und die Methoden, mit denen sie gewonnen wurden. Alle übrigen in den Figuren

[4]) Die Molekülstruktur hängt ihrerseits zwar eng mit der chemischen Konstitution zusammen, jedoch sind gerade diese für das Verständnis der Eigenschaften der Hochmolekularen so wichtigen Zusammenhänge heute noch weitgehend ungeklärt [vgl. Eugen Müller (64)].

Tabelle I. Kernabstände und Valenzwinkel*).

Bindung	Abstand in Å bzw. Winkel	Bestimmt an	Bestimmt nach Methode	Bemerkung
C—H	1,08	Methan	Ramanspektrum	
N—H	1,02	Ammoniak	Ultrarotspektrum	
C—C	1,54	Diamant, Paraffine	Röntgeninterferenz am Kristall	
C—O	1,43	Dimethyläther	Elektroneninterferenz am Gas	
C=O	1,21	Oxalsäuredihydrat	Röntgenographische Fourier-synthese	(47)
		Formaldehyd	Bandenspektrum	
H_2C—N ⟷	1,41	Diketopiperazin	Röntgeninterferenz	(51)
O=C—N ⟷	1,33	Diketopiperazin	Röntgeninterferenz	(51)
C⟨ ↕	109,5°	Viele org. Moleküle	Röntgen- u. Elektroninterferenz	
N⟨ ↕	110°	Ammoniak	Ultrarotspektrum	
O⟨ ↕	110°	Dimethyläther	Elektroneninterferenz am Gas	(75)

Tabelle II. Wirkungsradien*).

Atom	Wirkungsradius in Å	Bestimmt an	Bestimmt nach Methode	Bemerkung
C	1,63	Kohlenoxyd CO	Berechnet von Magat	
H	1,0	Normale Kohlenwasserstoffe, z. B. $C_{27}H_{56}$	Berechnet nach Müller und Salville	(65)
N	1,5	Hexamethylentetramin	Abstand im Kristall, Mack	
O	1,36	Sauerstoff O_2	Berechnet von Magat	

*) Nach Stuart (72), soweit nicht anders bemerkt.

angegebenen Werte wurden aus den Tabellenwerten berechnet[5]).

Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber im allgemeinen nicht dargestellt; nur in Fig. 1 wurden sie teilweise gestrichelt — zum Zeichen, daß sie nicht in der Papierebene liegen — angedeutet. Bei Polymeren, die die NH-Gruppe enthalten, sollte diese in zwei stereoisomeren Formen existieren; bei der einen sitzt das Wasserstoffatom der NH-Gruppe oberhalb, bei der anderen unterhalb der Zeichenebene.

Beide Formen verhalten sich wie Bild und Spiegelbild zueinander, lassen sich also nicht durch Drehung zur Deckung bringen. Aus dem Verhalten der entsprechend gebauten niedermolekularen Stickstoffverbindungen kann man schließen, daß beide Formen sich dadurch ineinander umwandeln, daß das Wasserstoffatom um das Stickstoffatom in rascher Folge pendelt.

5. Über die Ladungsverteilung in der mesomeren Gruppe können auf Grund der chemischen Konstitution gewisse Aussagen gemacht werden. Zur vollständigen Beschreibung der mesomeren Gruppen sind unpolare und polare Grenzformeln erforderlich. Für den Fall, daß nur die zwitterionische Grenzformel verwirklicht wäre, können als Sitze der positiven und der negativen Ladung die Schwerpunkte des Stickstoff- bzw. Estersauerstoffatoms und des Karbonylsauerstoffatoms angesehen werden. Die strich-punktierten Linien in Fig. 1 und 2 stellen für diesen Grenzfall die Dipolachsen dar. Man erkennt, daß diese einen Winkel mit der Normalen der Molekülachse bilde.

Tatsächlich ist jedoch die zwitterionische Grenzformel nur zu einem mehr oder minder großen Teil am Bindungszustand beteiligt. Die Ladungen wird man sich daher nicht mehr an den Atomschwerpunkten lokalisiert denken können, sie werden vielmehr in Richtung auf das Karbonylkohlenstoffatom verschoben sein.

Unter der Voraussetzung, daß die Verschiebung der Sitze der positiven und negativen Ladung im gleichen Verhältnis geschieht, werden die Dipolachsen zwar kürzer — und damit die Dipolmomente kleiner — behalten jedoch ihre Richtungen bei.

Einem Teil der mesomeren Kettenpolymeren kommen zwei polare Grenzformeln zu [vergleiche die Tabelle der vorigen Mitteilung (48)]; dementsprechend treten zwei Dipolmomente auf, die ihrerseits das Gesamtmoment der mesomeren Gruppe aufbauen.

[5]) Um das in Fig. 1 wiedergegebene Modell zu konstruieren, sind also grundsätzlich keine an Polyamiden röntgenographisch gewonnenen Kernabstände nötig.

Verhalten sich — wie etwa beim Polyharnstoff — die beiden polaren Grenzformeln wie Bild und Spiegelbild zueinander, so fällt infolge der Gleichheit der Teilmomente die resultierende Dipolachse mit der Normalen der Molekülläng sachse zusammen (vgl. Fig. 3). Ist wie beim Polykarbaminsäureester („Polyurethan") die mesomere Gruppe unsymmetrisch gebaut, so wird die resultierende Dipolachse in Richtung auf die stärker polare Bindung — hier also auf die C—N-Bindung — von der Normalen abweichen. Diese Abweichung wird jedoch kleiner sein, als es bei den mesomeren Kettenpolymeren mit nur einer polaren Grenzformel (wie Polyamid, Polyester usw.) der Fall ist.

Es ist für die folgenden Betrachtungen von besonderer Wichtigkeit, daß bei den mesomeren Kettenpolymeren die Dipolachsen stets in der Kettenebene liegen.

6. Um die Möglichkeiten der Zusammenlagerung der Fadenmoleküle untersuchen zu können, muß noch auf die innere Beweglichkeit der betrachteten Fadenmoleküle eingegangen werden.

Wie in unserer ersten Mitteilung ausgeführt, liegen das Karbonylkohlenstoffatom und die drei ihm unmittelbar benachbarten Atome in ein und derselben Ebene. In Analogie zu den Befunden, die Stuart und Volkmann (73) am Diäthylketon machten, kann gefolgert werden, daß auch im gelösten und geschmolzenen Zustand die nächsten Kettenatome nur wenig von dieser Ebene abweichen. Die von den mesomeren Gruppen weiter entfernten Kettenabschnitte werden sich hinsichtlich ihrer inneren Beweglichkeit ähnlich wie die Paraffine verhalten.

Die Moleküle der mesomeren Kettenpolymeren sind also abwechselnd aus beweglichen und starren Teilstücken aufgebaut[6]).

D. Die Kolloidstruktur.

7. Nachdem wir uns Rechenschaft über den räumlichen Bau, die innere Beweglichkeit und das äußere Kraftfeld eines einzelnen mesomeren Kettenmoleküls gegeben haben, wollen wir sehen, welche Schlüsse daraus für die Zusammenlagerung vieler solcher Moleküle gezogen werden können.

Im Schmelzfluß oder in Lösung können die einzelnen Fadenmoleküle als solche ihre Plätze wechseln. Infolge der herabgesetzten inneren Beweglichkeit der mesomeren Gruppen und der ihnen benachbarten Kettenglieder wird die schon durch die Fadenform der Moleküle bedingte Tendenz zur Bildung relativ schnell entstehender und wieder verschwindender parallelisierter Bereiche noch verstärkt. Hierzu tritt dann weiter die Richtwirkung der Dipolkräfte, die eine Stabilisierung der parallelisierten Bereiche bewirkt.

Beim Abkühlen der Schmelze oder beim Konzentrieren der Lösung werden die Dipolkräfte in immer stärkerem Maße in Erscheinung treten, wodurch die einmal infolge der Wärmebewegung der Moleküle gebildeten parallelisierten Bereiche immer seltener zerfallen werden. Es tritt also eine Anreicherung an parallelisierten Bereichen ein.

Im festen Zustand endlich werden die Dipolkräfte ausreichen, um die parallelisierten Bereiche unter Ausbildung der Meta-Ionen-Beziehungen zu fixieren. Nach den allgemeinen Vorstellungen der Kolloidwissenschaft über den Bau hochmolekularer Festkörper werden neben den parallelisierten Bereichen noch ungeordnete Bereiche anzunehmen sein.

8. Es erhebt sich nun die Frage, in welcher Weise die Fadenmoleküle in den parallelisierten Bereichen des Festkörpers angeordnet sind. Diese Frage wird vom Standpunkt der Molekülstruktur, d. h. unter Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse und des Kraftfeldes der Fadenmoleküle beantwortet. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß sich derjenige Zustand einstellen wird, der unter den gegebenen Bedingungen das Minimum an potentieller Energie aufweist.

9. Unsere Aufgabe besteht daher darin, an Hand von Modellbetrachtungen diesen Zustand zu berechnen. Dabei werden — wie bei jeder Modellbetrachtung — bestimmte Effekte vernachlässigt werden müssen, und zwar nicht nur solche, die klein sind, sondern auch diejenigen, von denen anzunehmen ist, daß gerade sie für den betreffenden Zweck nicht wichtig sind.

Im vorliegenden Fall sollen den Betrachtungen nur die Dipolkräfte zugrunde gelegt werden, unter Vernachlässigung der Induktionskräfte und der nichtklassischen Energieeffekte. Ferner werden die durch die Endgruppen hervorgerufenen Störungen außer acht gelassen. Weitere Vereinfachungen werden im Verlauf der Betrachtungen vorgenommen.

Zunächst werden noch folgende Bezeichnungen eingeführt: Die Richtung der Längsachse des entknäuelten Fadenmoleküls wird mit y bezeichnet, die in der Kettenebene liegende, senkrecht auf y stehende Richtung mit x, und die senkrecht auf beiden stehende mit z. Die Kettenebene und damit die Dipolachsen liegen demnach in der x—y-Ebene.

10. Wir wollen eine Modellrechnung am Beispiel des Polyamids aus Hexamethylendiammonium-adipat durchführen und betrachten dazu zwei entknäuelt zu denkende Kettenmoleküle, deren Kettenebenen und Mole-

[6]) Soll ihr Verhalten im Modellversuch nach der Methode von Stuart (43) untersucht werden, so sind daher Perlenketten zu verwenden, die in regelmäßigen Abständen Röhrchen enthalten. Zur genaueren Darstellung der Meta-Zwitterionen wären die Röhrchen mit Magneten zu versehen, deren Achsen quer zur Röhrchenachse stehen.

küllängsachsen einander parallel seien. Da die Dipolachsen in den Kettenebenen liegen, ergeben sich ohne weiteres zwei Anordnungsmöglichkeiten, bei denen mit dem Auftreten eines Minimums an potentieller Energie zu rechnen ist:

a) Die Nebeneinanderlagerung, bei der beide Kettenebenen in der gleichen x—y-Ebene liegen.
b) Die Hintereinanderlagerung, bei der beide Kettenebenen zwar parallel sind, jedoch derart hintereinander liegen, daß sich die einander identischen Atomschwerpunkte auf jeweils einer y—z-Ebene befinden.

Eine nähere Betrachtung zeigt, daß das behandelte Polyamid zwei voneinander verschiedene mesomere Gruppen[7]) besitzt, die durch Drehung um nur eine Achse nicht zur Deckung zu bringen sind. Für jede der unter a und b erwähnten Möglichkeiten sind daher zwei Fälle denkbar.

α) Die Projektionen der Dipolachsen der einander entsprechenden mesomeren Gruppen auf die x—z-Ebene weisen paraliele Richtung auf.
β) Diese Projektionen sind antiparallel.

Es ergeben sich somit die Kombinationen (aα), (aβ), (bα) und (bβ).

Bei den Anordnungen (aβ) und (bα) kann nur die Hälfte aller mesomeren Gruppen der betrachteten beiden Fadenmoleküle Stellungen minimaler potentieller Energie einnehmen, bei den Anordnungen (aα) und (bβ) jedoch alle. Es brauchen daher nur die letzten beiden Anordnungen in die engere Wahl gezogen zu werden, von denen, wie sich später zeigen wird, auch (bβ) nicht in Betracht kommt.

11. Wir wenden uns daher (aα), d. h. der Nebeneinanderlagerung mit paralleler Richtung der identischen Dipolachsen zu.

Da die größte Erstreckung des Moleküls in x-Richtung 5,09 Å beträgt, können sich die einander identischen Atome beider Ketten bis auf diesen Abstand in der x-Richtung nähern und werden dies unter dem Einfluß der Dipolkräfte auch tun. Die x- und z-Koordinaten des zweiten Fadenmoleküls in bezug auf das erste liegen also fest. Hinsichtlich der y-Koordinate ergibt eine hier nicht gebrachte Rechnung, daß stets ein Sauerstoffatom der einen einem Stickstoffatom der anderen Kette ungefähr gegenüberliegt. Daher können sich die Ketten — wegen des geringeren Abstandes O←→N und des kleineren Wirkungsradius des Stickstoffatoms — auf $a = 4{,}84$ Å nähern. Die Berechnung unter Zugrundelegung dieses Wertes (siehe Anhang 1) ergibt, daß die N- und O-Atome benachbarter Ketten fast genau auf ein und derselben x-Achse liegen. Die Winkel, den die durch die identischen Atome gelegte Gerade a' mit der y- bzw. x-Achse bilden, betragen 77,4° bzw. 12,6°. In gleicher Weise lagert sich ein drittes, viertes und folgendes Fadenmolekül an, wodurch eine Netzebene entsteht. Wie aus Fig. 4 ersichtlich, beträgt $c = 17{,}05$ Å, $a' = 4{,}96$ Å, $a = 4{,}84$ Å und $\widehat{c\,a'} = 77{,}4°$.

12. Es ist jetzt nur noch nötig zu untersuchen, in welcher Weise sich mehrere dieser Netzebenen hintereinander lagern können. Eine regelmäßige Anordnung ist nur möglich, wenn alle Molekülläng sachsen parallel sind und weiter auch die Dipolachsen der identischen mesomeren Gruppen parallel stehen. Sieht man diese Anordnung als gegeben an, so läßt sich durch Verschieben der einen Netzebene in der y-Richtung eine Stellung erreichen, die dadurch ausgezeichnet ist, daß die einander entsprechenden Netzebenenpunkte jeweils auf einer x—z-Ebene liegen. Wie wir später sehen werden, ist diese Stellung energetisch begünstigt und soll daher den weiteren Rechnungen zugrunde gelegt werden.

Aus dem räumlichen Bau der Fadenmoleküle folgt, daß die Netzebenen sich bis auf $d_1 = 3{,}76$ Å in der z-Richtung nähern werden.

Es braucht demnach nur noch die x-Koordinate eines herausgegriffenen Fadenmoleküls der einen Netzebene, bezogen auf das nächststehende Fadenmolekül der anderen Netzebene, bestimmt zu werden.

13. Wir nehmen dazu eine Vereinfachung an unserem Modell vor, die in der Annahme besteht, daß sowohl die a'-Achse als auch die Dipolachsen in die x-Richtung fallen; d. h. daß der Winkel, den die Dipolachse mit der Molekülängsachse bildet, sowie der Winkel $\widehat{c\,a'}$ 90° betragen.

Denken wir uns eine herausgegriffene mesomere Gruppe der Netzebene II an den in der gleichen x—z-Ebene liegenden mesomeren Gruppen der Netzebene I in der x-Richtung vorbeigeschoben, so treten immer dann Maxima der potentiellen Energie auf, wenn die herausgegriffene mesomere Gruppe einer Gruppe der Netzebene I genau gegenübersteht; ein Minimum ist immer dann zu beobachten, wenn sie „auf Lücke" steht (vgl. Anhang 2).

Somit wird also die Netzebene II gegenüber der Netzebene I in der x-Richtung um $a/2$ verschoben sein. Der Winkel $\widehat{a\,b}$ ergibt sich dann zu 57,25°, die Seite b zu 4,46 Å.

Bei der Stellung auf Lücke herrscht zwischen der herausgegriffenen mesomeren Gruppe und der Gesamtheit der in der gleichen x—z-Ebene liegenden

[7]) Jede dieser Gruppen kommt in zwei stereoisomeren Formen vor, an dieser Stelle braucht jedoch hierauf nicht weiter eingegangen zu werden.

mesomeren Gruppen der Netzebene I ein negatives Potential, d. h. die Netzebenen ziehen sich an (vgl. Anhang 3). Es ist daher leicht einzusehen, daß die im Abschnitt 12 näher gekennzeichnete Stellung der Netzebenen tatsächlich die Lage geringster potentieller Energie darstellt; somit erfährt die Benutzung dieser Stellung für die Rechnung ihre nachträgliche Rechtfertigung.

Jetzt kann auch gezeigt werden, weshalb im Abschnitt 10 die Anordnung ($b\beta$) nicht in Betracht gezogen wurde. Bei dieser Stellung würden sich nämlich die a'-Achsen aufeinanderfolgender Netzebenen kreuzen. Es würden dabei wohl an einigen Punkten elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den Netzebenen auftreten, die Ausbildung einander gegenüberstehender und anziehender Reihen von mesomeren Gruppen wäre jedoch unmöglich. Hierdurch ist die Anordnung ($b\beta$) energetisch im Nachteil.

14. In Tabelle III sind die errechneten Werte noch einmal zusammengefaßt und den von Brill (6) unmittelbar aus röntgenographischen Messungen an Polyamiden erschlossenen Werten gegenübergestellt. In Anbetracht der gemachten Vereinfachungen ist die Übereinstimmung als gut anzusprechen.

Tabelle III. Abmessungen der Elementarzelle eines Polyamids aus Hexamethylendiammonium-adipat.

	berechnet	gemessen von Brill
a	**4,84**	**4,83**
a'	4,96	—
b	4,46	4,16
c	**17,05**	**17,2**
d_1	**3,76**	**3,77**
d_2	4,06	4,39
$\widehat{a\,b}$	**57,25°**	**60—65°**
$\widehat{a\,c}$	77,4°	—
$\widehat{b\,c}$	90,0°	—

In Fig. 4 ist ein Teil einer x—y-Netzebene unter Benutzung der errechneten Werte dargestellt. Fig. 5 gibt einen Schnitt A—B wieder. Die Schnittflächen sind schraffiert, unter ihnen sind die Umrisse der Methylengruppen zu erkennen.

Ist auch diese Berechnung roh und hier nur halbquantitativ durchgeführt, so zeigt sie doch, daß man unter Benutzung der an Niedermolekularen gewonnenen Kernabstände, Valenzwinkel und Wirkungsradien sowie der durch die chemische Konstitution bedingten Dipoleigenschaften der mesomeren Gruppen zu einem Modell der Elementarzelle gelangt, das durchaus mit dem Bild übereinstimmt, das man sich auf Grund der direkten röntgenographischen Untersuchungen an Polyamid gemacht hat.

Diese Übereinstimmung berechtigt zu dem Schluß, daß die in unseren Arbeiten vertretene Anschauung zutrifft, nach welcher der für die mesomeren Kettenpolymeren charakteristische zwischenmolekulare Bindungszustand im wesentlichen durch in der Kettenebene wirkende Dipolkräfte — von uns Meta-Ionen-Beziehung genannt — bedingt wird.

15. In Abschnitt 4 wurde darauf hingewiesen, daß die beiden stereoisomeren Formen der Amidgruppe dadurch rasch ineinander übergingen, daß das Wasserstoffatom um das Stickstoffatom pendelt. Dies dürfte jedoch nur für die freie Gruppe zutreffen. Im Polyamidkristallit wird dieses Pendeln aus sterischen Gründen — wie aus Fig. 5 hervorgeht — zumindest stark gehindert sein. Die geordneten Bereiche enthalten demnach die beiden stereoisomeren Formen der Amidgruppe im „razemischen Gemisch". Im Idealfall alternieren also, wie in Fig. 5 dargestellt, längs jeder Netzebene die beiden stereoisomeren Formen. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse sind erst die übernächsten Netzebenen miteinander identisch. Hieraus dürfte die röntgenographisch beobachtete Verdopplung des Netznebenabstandes in der x- und z-Richtung (6) zurückzuführen sein, sei es, daß die beiden stereoisomeren Formen unmittelbar das Röntgenogramm beeinflussen, oder aber, daß das unsymmetrische Kraftfeld ein leichtes Herausdrehen der Kettenebene aus der x-Richtung zur Folge hat, wodurch dann, wie es Brill (6) annimmt, die Verdopplung der Identitätsperioden bewirkt wird.

16. Wie man aus Fig. 5 erkennt, behindert das am Stickstoff sitzende Wasserstoffatom die Annäherung benachbarter Ketten in keiner Weise. Bei Substitution des Wasserstoffs z. B. durch eine Methylgruppe (Wirkungsradius 2 Å, gestrichelter Kreis, Fig. 5) muß eine Auflockerung des Gitters eintreten; dadurch wird die Kraftwirkung zwischen den einzelnen Ketten verringert. Hinzu kommt noch, daß die Dipolkräfte durch das sich in Bewegung befindende Elektronensystem des Substituenten abgeschirmt werden. Durch diesen Abschirmungseffekt werden nicht nur die Dipolkräfte weiter geschwächt, sondern die zwischenmolekulare potentielle Energie fällt nunmehr auch steiler als umgekehrt proportional dem Abstand ab („Durchgriffeffekt"). Durch die Substitution wird somit ein chrakteristisches Merkmal der mesomeren Kettenpolymeren — nämlich das Auftreten von Dipolkräften in der Kettenebene — beeinträchtigt, wodurch die Tendenz zur Bildung geordneter Bereiche verringert wird[8]).

Die Rolle, die der Wasserstoff in diesem Fall bei der Ausbildung des zwischenmolekularen Bindungszustandes spielt, kann etwa dahingehend gekennzeichnet werden, daß er — infolge seiner geringen Wirkungssphäre und seines einfachen Elektronensystems — die an und für sich vorhandenen Dipolkräfte im Vergleich zu anderen Substituenten nur wenig schwächt. Diese Dipolkräfte bedingen die geometrische Anordnung der Moleküle und stabilisieren sie gegenüber der Wärmebewegung. Sie sind also die Voraussetzung für den mit dem Begriff „Wasserstoffbindung" umschriebenen nichtklassischen

[8]) Es ist daher nicht verwunderlich, daß ein Polyamid aus N-, N'-Diisobutyl-hexamethylendiamin und Sebazinsäure bei Raumtemperatur nur eine klebrige, zähe, fadenziehende Masse ist (71), während ein Polyamid gleichen Molekulargewichts aus Hexamethylendiamin und Sebazinsäure erst bei 209° C schmilzt und zu Fasern von textiler Brauchbarkeit versponnen werden kann.

Energieeffekt, über dessen Natur noch nichts Näheres gesagt werden kann [Briegleb (46)]. Dabei allen mesomeren Kettenpolymeren Dipolkräfte auftreten, aber nur bei einigen darüber hinaus noch zusätzlich Wasserstoffbrücken in Betracht gezogen werden müssen, schlugen wir vor, dem Begriff Meta-Ionen-Beziehung bei der Beschreibung des Verhaltens der mesomeren Kettenpolymeren den Vorzug zu geben.

17. In der vorangegangenen Arbeit wurde die Ansicht vertreten, daß der Zusammenhalt zwischen den einzelnen durch die Atombindung und die Meta-Ionen-Beziehung gebildeten Netzebenen im wesentlichen durch die Dispersionskräfte bewirkt wird. Im Abschnitt 13 der vorliegenden Mitteilung sahen wir jedoch, daß auch zwischen diesen Ebenen elektrostatische Anziehungskräfte wirksam sind. Vergleicht man die in der x-Richtung und in der z-Richtung wirkenden Dipolkräfte miteinander, so findet man $\varepsilon_x = -0{,}018\,\mu^2$ und $\varepsilon_z = -0{,}004\,\mu^2$ (siehe Anhang 4). In der x-Richtung betragen die Dipolkräfte also ein Vielfaches der Dipolkräfte in der z-Richtung. Unsere in der vorigen Arbeit vertretene Ansicht kann demnach als durchaus zutreffend angesprochen werden.

18. Es läßt sich zeigen, daß ähnliche Modellbetrachtungen auch für die anderen Vertreter der mesomeren Kettenpolymeren angestellt werden können.

Fig. 6 gibt die Verhältnisse bei einem Polyharnstoff aus Hexamethylendiamin und Hexamethylendiisozyanat wieder. Man erkennt, daß $a = a'$ und $\widehat{ca} = 90^0$ ist. Eine eingehende röntgenographische Untersuchung dieser Verbindung ist uns nicht bekanntgeworden.

Für Polyester läßt sich ein entsprechendes Modell, wie in Fig. 4 und 5 dargestellt, aufstellen. Die bisher bekanntgewordenen röntgenographischen Ermittlungen (16, 17) der Elementarzellen wurden an Polyestern vorgenommen, deren mesomere Gruppen nur durch zwei Methylengruppen oder eine Diäthylenoxydgruppe getrennt sind. In diesen Fällen ist aber mit einer starken gegenseitigen Beeinflussung der mesomeren Gruppen bzw. einer Wechselwirkung zwischen dem Äthersauerstoff und der Estergruppe zu rechnen. Die Verhältnisse sind dort also verwickelter, ein direkter Vergleich der röntgenographischen Befunde mit unserem Modell ist demnach nicht ohne weiteres durchführbar. Immerhin ergibt sich, daß unser Modell für die parallelisierten Bereiche auch hier im großen und ganzen zutrifft.

19. Entsprechend den verschiedenen Raum- und Kraftverhältnissen darf man folgern, daß die geordneten Bereiche der mesomeren Kettenpolymeren im festen Zustand in der y-Richtung eine größere Ausdehnung besitzen als in der x-Richtung und daß die Erstreckung in letzterer ihrerseits wieder größer ist als in der z-Richtung. Die geordneten Bereiche gleichen also — stark idealisiert — flachen Stapeln von Papierstreifen. In der Längs(y)richtung jedes einzelnen „Streifens" sind die Atombindungen und in der Querrichtung die Meta-Ionen-Beziehungen wirksam, während der Zusammenhalt zwischen den einzelnen „Papierstreifen" — d. h. zwischen den durch die Atombindung und die Meta-Ionen-Beziehung zusammengehaltenen Netzebenen — im wesentlichen durch die Dispersionskräfte bedingt ist.

Über die absolute Größe der geordneten Bereiche kann auf Grund der Molekülstruktur keine bestimmte Aussage gemacht werden. Es ist nur zu erwarten, daß diese Größe von der Vorgeschichte des betrachteten Systems (z. B. Tempern, mechanische Deformation usw.) abhängen wird.

Wie Aufnahmen im Elektronenmikroskop (20) sowie Röntgeninterferenzen (56) und Elektronenbeugungsbilder (20) übereinstimmend ergeben, dürfte für eine Anzahl mesomerer Kettenpolymerer die Ausdehnung der kristallisierten Bereiche rund 100 Å betragen. Andere elektronenoptische Aufnahmen (20) zeigen, daß das Polyamid aus ε-Aminokapronsäure durch das Vorhandensein stengliger und blättchenartiger Teilchen von ca. 0,5 μ Breite und 1 μ Länge ausgezeichnet ist.

Aus der Entstehungsgeschichte der geordneten Bereiche (vgl. Abschnitt 7) muß man schließen, daß sie keineswegs scharfe Begrenzungen aufweisen und auch nicht unabhängig voneinander sind[9]). Wir müssen uns vielmehr die Kolloidstruktur der mesomeren Kettenpolymeren als ein Mizellarnetz[10]) vorstellen; d. h. die papierstapelähnlichen geordneten Bereiche sind durch ungeordnete Zwischenbereiche — „Fransen" — miteinander verhängt oder mit anderen Worten, es liegen verhängte Fransenmizellen[11]) vor.

Zur Ausbildung dieses Mizellarnetzes ist eine bestimmte durchschnittliche Mindestkettenlänge erforderlich. Wird diese nicht erreicht, so können sich die Fransen, welche die Mizellen verhängen, nicht ausbilden. Oberhalb dieser Kettenlänge wird dann die Kolloidstruktur durch die Veränderung des Molekulargewichts nicht mehr entscheidend beeinflußt.

Die Richtungen, welche die Längsachsen der geordneten Bereiche im Raum einnehmen, sind für das mechanisch nicht beanspruchte Material statistisch; d. h. allen Richtungen

[9]) Dieser Schluß liegt um so näher, als die Fadenmoleküle der mesomeren Kettenpolymeren im allgemeinen nicht ein einheitliches Molekulargewicht besitzen. Das Molekulargewicht folgt vielmehr, wie sich zeigen läßt, einer Verteilungsfunktion [Flory (53), Schulz (68)].

[10]) Der Begriff „Mizellarnetz" wurde 1926 von Wo. Ostwald geprägt; vgl. (66), dort selbst auch weitere Angaben betreffend der historischen Entwicklung.

[11]) Es werden also analoge Vorstellungen, wie die von Kratky (61, 62) für Zellulose entwickelten, benutzt. Diese Vorstellungen wurden schon von Brill (5) für den speziellen Fall der Polyamide in Betracht gezogen.

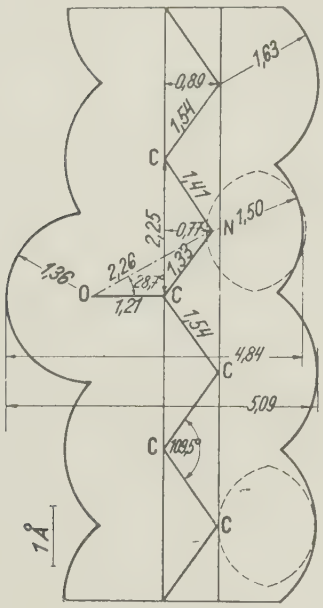


Fig. 1. Räumliches Modell der mesomeren Gruppe eines Polyamidmoleküles (Seitenansicht).

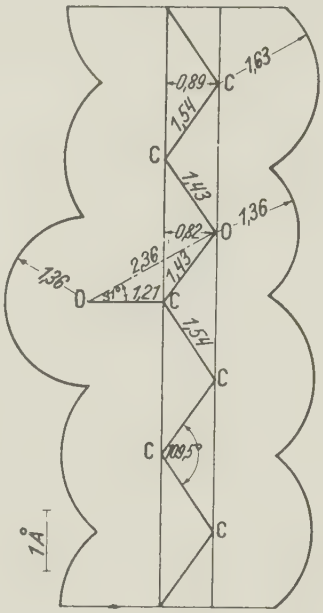


Fig. 2. Räumliches Modell der mesomeren Gruppe eines Polyestermoleküls (Seitenansicht).

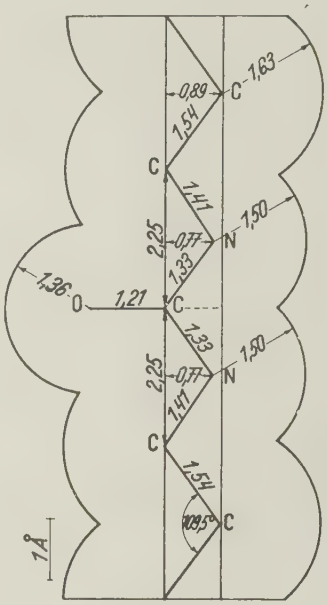


Fig. 3. Räumliches Modell der mesomeren Gruppe eines Polyharnstoffmoleküls (Seitenansicht).

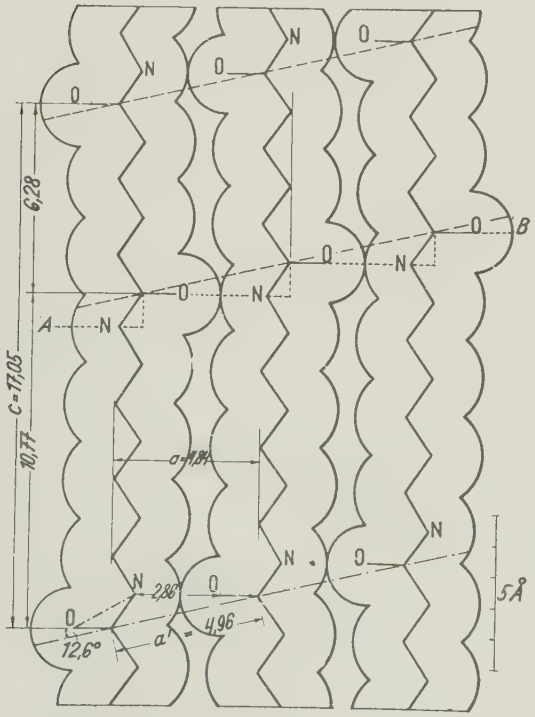


Fig. 4. Ausschnitt aus der (x—y)-Netzebene eines Polyamids aus Hexamethylendiammonium-adipat.

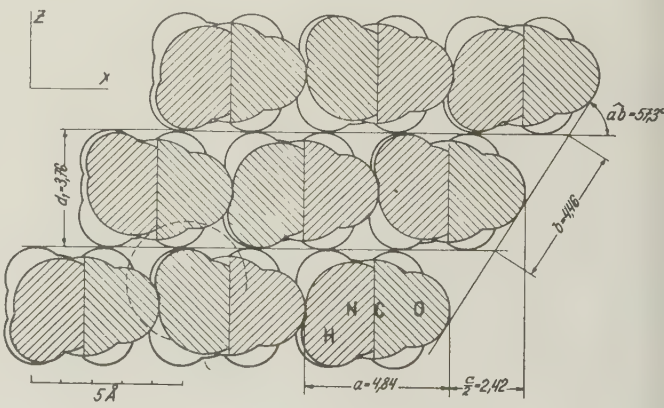


Fig. 5. Schnitt *A* ... *B*, Fig. 4 (Schnittflächen sind schraffiert).

kommt die gleiche Wahrscheinlichkeit zu, realisiert zu sein. Dies gilt jedoch nur, wenn eine hinreichend große Zahl geordneter Bereiche betrachtet wird. Greift man einen parallelisierten Bereich heraus, so wird man feststellen, daß die Richtung dieses Bereiches von den Richtungen der ihm unmittelbar benachbarten Bereiche nur wenig verschieden ist. Es besteht also hinsichtlich der Lage der geordneten Bereiche relativ zueinander eine Nahordnung.

Infolge der durch die Molekülstruktur ausgeprägten Ordnungstendenz der mesomeren Kettenpolymeren und ihrer relativen Kurzkettigkeit ist der Anteil der geordneten Bereiche an der Gesamtstruktur verhältnismäßig groß, so daß diese Bestandteile das physikalische Verhalten maßgeblich beeinflussen.

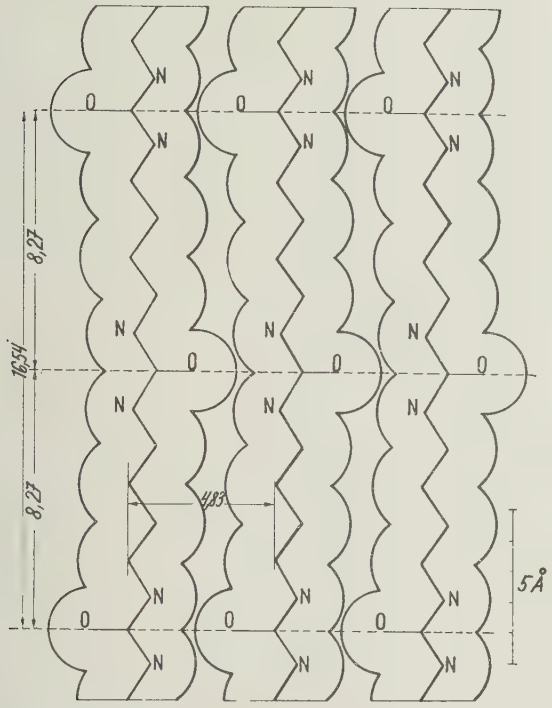


Fig. 6. Ausschnitt aus der (x—y)-Netzebene eines Polyharnstoffes aus Hexamethylendiamin und Hexamethylendiisozyanat.

E. Die physikalischen Eigenschaften.

20. Es wird an dieser Stelle versucht, das für alle mesomeren Kettenpolymeren typische physikalische Verhalten auf Grund der vorstehend entwickelten Anschauungen unter Benutzung allgemeiner physikalischer Gesetzmäßigkeiten unserem Verständnis näherzubringen.

Dieser Versuch muß zwangsläufig Lücken aufweisen und zum Teil hypothetischer Natur sein, da Vorarbeiten so gut wie gar nicht vorhanden sind. Um die Überlegungen nicht über das wissenschaftlich noch Sinnvolle hinausgehen zu lassen, werden nur solche Eigenschaften behandelt, die wenigstens einigermaßen gründlich experimentell untersucht sind. Trotz der Lückenhaftigkeit soll dieser Versuch unternommen werden, da dieses Problem für Wissenschaf und Technik gleich wichtig ist.

Bei diesem Vorgehen müssen wir stets beachten, daß wir uns nicht — oder doch nur im beschränkten Umfange — derjenigen Erkenntnisse bedienen dürfen, die bei der Erforschung der Gläser[12]) gewonnen wurden, da bei den mesomeren Kettenpolymeren den geordneten Bereichen — im Gegensatz zu jenen — ein überragender Einfluß zukommt. Wir werden vielmehr diejenigen Vorstellungen besonders berücksichtigen müssen, die zur Beschreibung des Verhaltens der Kristalle entwickelt worden sind.

21. Zunächst werden die deformationsmechanischen Eigenschaften behandelt.

Eine der wesentlichsten Anforderungen, die an eine Faser zu stellen ist, ist ihre Reißfestigkeit. Da die Festigkeit durch das Mizellarnetz mitbedingt ist, so ergibt sich aus dem im Abschnitt 19 entwickelten Bild, daß unterhalb eines bestimmten Molekulargewichts die aus mesomeren Kettenpolymeren hergestellten Fasern keine Festigkeit haben und besonders keine elastischen Eigenschaften aufweisen. Oberhalb dieses Molekulargewichts wird die Festigkeit kaum noch von der Kettenlänge abhängen[13]).

Es wurde schon von Carothers (11, 50) festgestellt, daß bei allen von ihm untersuchten mesomeren Kettenpolymeren eines Zähigungswertes[14]) kleiner als 0,04 Lit./g keine Festigkeit auftritt. Oberhalb dieses Wertes fand Staudinger (42) bei Polyamiden keine Abhängigkeit der Reißfestigkeit von der Kettenlänge.

22. Es kann nunmehr überlegt werden, wie sich eine Faser[15]) gegenüber Zugspannungen verhalten wird.

Wir gehen dabei von dem im Abschnitt 19 näher beschriebenen mechanisch unbehandelten Material aus.

Wir sahen dort, daß bezüglich der geordneten Bereiche eine Nahordnung herrscht, d. h., daß nicht nur die Moleküle in diesen Bereichen, sondern auch diese Bereiche selbst über gewisse Bezirke hin parallelisiert sind. Im Gebiet der Nahordnung liegt also ein „einkristallähnlicher" Zustand vor.

23. Für unsere Betrachtungen der Besonderheiten des deformationsmechanischen Verhaltens der mesomeren Kettenpolymeren bedienen wir uns der allgemeinen Vorstellungen über die Verformung von Einkristallen.

Charakteristisch für Einkristalle ist der Umstand, daß sie — im Gegensatz zu amorphen Körpern — bei abnehmender Temperatur nur ein mäßiges Steigen der anfänglichen Fließgrenze zeigen und daher — wenn überhaupt — meist schon bei Zimmertemperatur verstreckbar sind, und daß sie in gewissen Fällen Dehnungen bis zu einigen Hundert Prozent aufweisen. Über den Deformationsvorgang heißt es bei Burgers (49):

„Wenn ein Einkristall einem Dehnungsversuch unterzogen wird, ist der Verformungstypus, der beim Überschreiten der Fließgrenze auftritt, von einer einfachen Ausdehnung in der Richtung der Spannungsachse, kombiniert mit einer Kontraktion, in die darauf senkrechten Richtungen vollkommen ver-

[12]) Unter Gläsern werden auch organische Hochpolymere wie z. B. das Polyvinylchlorid und das Polystyrol verstanden [vgl. z. B. Jenckel (58, 59) und Scheele (67)].

[13]) Es ist dann das „eutechnische Gebiet" erreicht [Staudinger (69)].

[14]) Über die Definition des Zähigungswertes vgl. Fromm (54), über ihre rechnerische Ermittlung u. a. Krüger und Broser (63).

[15]) Analoge Überlegungen können auch für andere difforme Gebilde (z. B. Folien) angestellt werden.

schieden. Man bemerkt z. B. bei einem Einkristalldraht aus Zinn oder Zink, daß der Draht sich nur in einer Richtung zusammenzieht und sich in ein flaches Band oder Streifen verwandelt (Fig. 7).

Fig. 7. Bandbildung bei Dehnung eines Zinneinkristalls.

„Eine ausführliche Untersuchung zeigt, daß diese Wirkungen einem Gleitprozeß nach den Ebenen einer bestimmten kristallographischen Orientierung, in einer bestimmten kristallographischen Richtung, auf eine Weise, die in Fig. 8a und b schematisch dargestellt ist, zugeschrieben werden können.

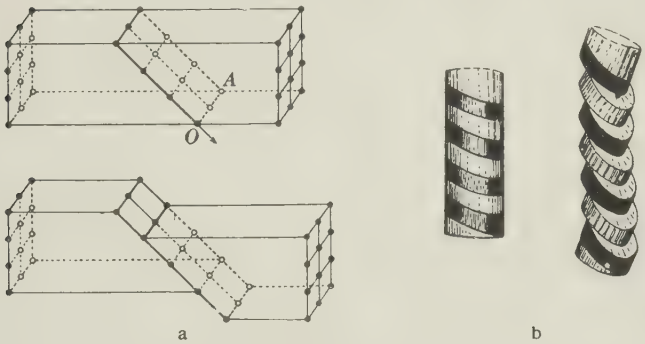


Fig. 8. Schematische Darstellung des Gleitens entlang einer kristallographischen Ebene.

„Im allgemeinen stimmen diese Ebenen und Richtungen mit denjenigen der höchsten Atombesetzung im Kristallgitter überein.

„Der Gleitprozeß bewirkt eine Orientierungsänderung im Kristallgitter hinsichtlich der Achse des Spannungssystems, die als Drehung betrachtet werden kann. Bei Dehnungsversuchen nähert sich die Gleitebene einer Lage, die immer mehr der Dehnungsrichtung parallel wird.

„Wenn zwei Gleitebenen hinsichtlich der äußeren Spannungsrichtung symmetrisch angeordnet sind, dann findet das Gleiten abwechselnd nach beiden Ebenen statt (vgl. Fig. 9). Das Eintreten dieses Falles ist eine Folge der mit dem Gleitprozeß verbundenen Gitterdrehung."

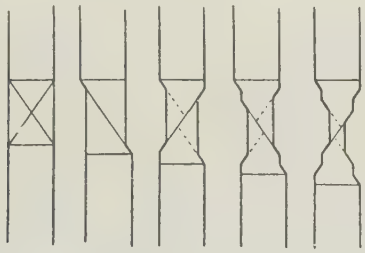


Fig. 9. Schematische Darstellung des Gleitens nach zwei Gleitebenen (nach Smithells).

Durch den Gleitprozeß tritt eine Änderung oder „Verzerrung" des Gitters ein, die den Gleitvorgang zum Stillstand bringt, wodurch eine „Schubverfestigung" des Kristalls bewirkt wird. Betreffend weiterer Einzelheiten sei auf die Darstellung von Burgers verwiesen, wo sich auch Angaben über die Originalliteratur befinden.

24. Wir wenden uns wieder den mesomeren Kettenpolymeren zu.

Aus dem weiter oben entwickelten Bild über den Bau der geordneten Bereiche können wir folgern, daß die durch die Atombindung und die Meta-Ionen-Beziehung gebildeten $x—y$-Netzebenen aneinander abgleiten können. Die $x—y$-Ebene stellt demnach die Gleitebene[16]) der geordneten Bereiche dar.

Im allgemeinen werden diese Gleitebenen infolge ihrer statistischen Richtungsverteilung nicht von vornherein in die Spannungsrichtung fallen.

Beim Verstrecken müßte daher dem Abgleiten immer erst eine Orientierung vorangehen. Diese ist bei einem Mizellarnetz — wie Kratky (62) für Zellulose gezeigt hat — durchaus möglich. Es ist leicht einzusehen, daß hierzu jedoch — besonders wenn die Verstreckung bei niedriger Temperatur und im ungequollenen Zustand vorgenommen wird — ein so hoher Kraftaufwand nötig ist, daß schon vorher an einer Stelle des Fadens, an der die Gleitebenen eines nahgeordneten Schwarmes geordneter Bereiche möglichst günstig in die Spannungsrichtung fallen, ein Abgleiten der Netzebenen stattfindet.

Durch den Gleitprozeß tritt eine Dehnung auf das vier- bis fünffache der ursprünglichen Länge und gleichzeitig eine Orientierung der geordneten Bereiche in die Spannungsrichtung ein (vgl. Abschnitt 23). Diese Orientierung wird sich auch auf die dazwischenliegenden und angrenzenden ungeordneten Bereiche — die „Fransen" — auswirken. Die Fransen übertragen nun ihrerseits den Orientierungsvorgang auf diejenigen benachbarten Bezirke, deren geordnete Bereiche sich noch nicht an der Abgleitung beteiligen. Dadurch werden auch diese Bezirke in einen „einkristallähnlichen" Zustand versetzt, wodurch nunmehr auch hier die Netzebenen abgleiten können. Dieser Vorgang setzt sich fort, solange eine ausreichende Zugspannung besteht.

Der Gleitprozeß bewirkt eine Verzerrung des Gitters, wodurch eine Schubverfestigung und damit der Abbruch des Gleitvorganges hervorgerufen wird (vgl. Abschnitt 23). Der verstreckte Bezirk wird somit eine genügend hohe Festigkeit aufweisen, um die für die Verstreckung weiterer Bezirke erforderliche Kraft aufzunehmen, ohne zu reißen.

Eine Orientierung tritt wie gesagt schon allein durch den Gleitvorgang ein; sie wird noch

[16]) Bereits Brill (6) bezeichnet diese Ebene speziell bei den Polyamiden als Gleitebene, ohne jedoch ins einzelne gehende Vorstellungen über den Gleitvorgang selbst zu geben.

dadurch erhöht, daß außerdem eine Verzerrung des Mizellarnetzes in die Verstreckungsrichtung erfolgt[17]).

Der Verstreckungsvorgang kann — ganz in Analogie zu den Einkristallen — schon bei Zimmertemperatur stattfinden und wird — solange sich die Kolloidstruktur nicht ändert — nur wenig temperaturabhängig sein.

Analog wie es Kratky für Zellulose beschrieben hat, geht das Hineindrehen der geordneten Bereiche in die Spannungsrichtung in zwei aufeinanderfolgenden Stufen vor sich. Zuerst wird sich die „Blättchenebene" und dann die „Seitenebene" in die Verstreckungsrichtung drehen.

Als Endergebnis liegt ein um mehrere Hundert Prozent verstrecktes Gebilde vor, das, ohne zu Bruch zu gehen, nicht weiter plastisch verformt werden kann und das infolge des besseren Ordnungszustandes eine erhöhte Festigkeit aufweist. Auch im verstreckten Zustande liegt ein — naturgemäß verformtes — Mizellarnetz vor. Infolge dieses Mizellarnetzes und der Kristallelastizität der geordneten Bereiche wird der verstreckte Faden elastische Eigenschaften aufweisen.

Bei makroskopischer Betrachtung wird der Verstreckungsvorgang sich dem Beobachter etwa derart darbieten, daß sich an einer oder mehreren Stellen[17a]) des auf Zug beanspruchten Fadens eine Einschnürung bildet, die in dem Maße an Länge gewinnt, wie gedehnt wird. Eine Deformation über die gesamte der Spannung ausgesetzten Fadenlänge tritt nicht ein. Ein betrachtetes Teilstück des Fadens wird also entweder unverstreckt oder völlig verstreckt sein, längere, teilweise verstreckte Abschnitte treten nicht auf.

Der verstreckte Faden wird gegenüber dem unverstreckten einen verminderten Querschnitt haben, der jedoch die gleiche geometrische Gestalt aufweisen wird. Letzteres beruht darauf, daß die Querrichtungen des Fadens an der Stelle, an welcher der Verstreckungsvorgang gerade stattfindet, einander gleichwertig sind[18]).

Der geschilderte Dehnungsvorgang unterscheidet sich deutlich von dem Verhalten der organischen Gläser, die nur in der Wärme oder im gequollenen Zustand um einen viel geringeren Betrag gleichmäßig über die gesamte beanspruchte Länge verformbar sind, deren Fließgrenze also entscheidend von der Temperatur und dem Quellungsgrad beeinflußt wird.

25. Durch Zusatz eines Quellungsmittels wird das Hineindrehen der geordneten Bereiche in die Zugrichtung erleichtert. Bei Anwesenheit von verhältnismäßig wenig Quellmittel kommt der Verstreckungsvorgang daher leichter in Gang, er behält aber seinen besonderen, durch das Abgleiten der Netzebenen bedingten Charakter bei. Insbesondere ist zu erwarten, daß eine Einschnürung, d. h. eine ungleichmäßige Dehnung über die Fadenlänge auftritt. Ist viel Quellmittel zugegen, so wird sich auch dieser Charakter insofern ändern, als dann das Hineindrehen leichter erfolgt als das Abgleiten der Netzebenen. Dadurch ähnelt der Verstreckungsvorgang der gequollenen mesomeren Kettenpolymeren dem der Hydratzellulose. Es ist also möglich, durch Zusatz eines geeigneten Quellungsmittels eine unvollständige Dehnung über den gesamten Faden zu erhalten.

26. Das im vorstehenden aus unseren Anschauungen über die Kolloidstruktur der mesomeren Kettenpolymeren abgeleitete Bild des deformationsmechanischen Verhaltens vermag alle experimentell gefundenen Beobachtungen zu deuten[19]).

Bei allen mesomeren Kettenpolymeren finden wir in der Tat eine wenig temperaturabhängige hohe plastische Dehnbarkeit, die bis zum fünffachen der ursprünglichen Länge betragen kann. Dieser Verformungsprozeß findet unter Ausbildung von charakteristischen Einschnürungsstellen statt, eine nur teilweise Verstreckung der zwischen den Einschnürungen liegenden Bereiche ist nicht möglich. Fig. 10 zeigt eine solche Einschnürungsstelle eines Polyamidfadens aus Piperazoniumsebazat. Entsprechende Aufnahmen geben Carothers (11) [Polyester] und Brill (6) [Polyamid aus Caprolactam]. Die plastische Verformung führt zu einer beachtlichen Erhöhung

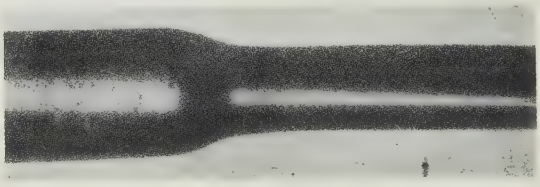


Fig. 10. Einschnürungsstelle eines Polyamidfadens aus Piperazoniumsebazat.

verwandelt sich daher ein runder Draht in ein flaches Band.

[17]) Dieser Teil des Vorganges entspricht etwa dem von Kratky (62) für Zellulose entworfenen Bild; es wird daher an dieser Stelle nur darauf verwiesen. — Möglicherweise wird bei den mesomeren Kettenpolymeren die Rolle, die ein Quellungsmittel bei Hydratzellulose für die ungeordneten Bereiche — die „Scharniere" — spielt, durch die beim Gleitvorgang erzeugte Wärmetönung übernommen, die u. a. eine Erhöhung der kinetischen Energie auch der Fransen und damit ihrer inneren Beweglichkeit zur Folge hat.

[17a]) An diesen Stellen liegen die Gleitebenen eines Schwarms geordneter Bereiche günstig zur Spannungsrichtung. Hier beginnt daher das Abgleiten der Netzebenen.

[18]) Ein Zinneinkristall z. B. ist dagegen auch in den Querrichtungen anisotrop, beim Verstrecken

[19]) Ein Ausbau nach der quantitativen Seite erscheint — nach den Erfolgen, die Kratky (62) bei der mathematischen Behandlung des Deformationsvorganges bei Hydratzellulosefäden hatte — durchaus möglich.

der Festigkeit gegenüber dem unbehandelten Material (11, 50). Brill (6) konnte auf röntgenographischen Wege auch Einblick in das submikroskopische Wesen des Verstreckungsvorganges bei Polyamiden geben und zeigen, daß sich die papierstapelähnlichen Mizellen tatsächlich entsprechend unseren oben wiedergegebenen Vorstellungen in zwei Stufen in die Spannungsrichtung einstellen. Weitere interessante Ergebnisse sind sicher noch durch Anwendung der röntgenographischen Aufnahmetechniken von Kratky und Kiessig sowie insbesondere auch durch physikalische Analyse des makroskopischen Dehnungsvorgangs zu erwarten.

27. Bei unseren bisherigen Überlegungen hatten wir den Einfluß der Temperatur auf das mechanische Verhalten im wesentlichen nicht berücksichtigt. Wir konnten dies um so mehr tun, als wir sahen, daß die plastische Verformbarkeit des nicht orientierten Festkörpers bei den mesomeren Kettenpolymeren nur wenig von der Temperatur abhängt.

Im folgenden werden die thermischen Eigenschaften der mesomeren Kettenpolymeren behandelt. Dazu bedienen wir uns der allgemeinen Vorstellungen über den totalen Schmelzprozeß.

Unter dem totalen Schmelzprozeß wird mit Eucken (52) die Gesamtheit der durch die Wärmebewegung hervorgerufenen Veränderungen verstanden, die ein Stoff beim Übergang vom Zustand des idealen Festkörpers in den Zustand der isotropen (ungeordneten) Flüssigkeit erfährt.

Die Wärmebewegung ergreift bei längeren Molekülen diese nur in Teilstrecken (Segmenten). Die Segmente führen zunächst Torsionsschwingungen, bei weiterer Temperatursteigerung auch Transversalschwingungen aus.

Der Schmelzprozeß im engeren Sinne umfaßt den Übergang von einem Zustand sehr hoher in einen solchen geringerer Zähigkeit.

28. Bei den mesomeren Kettenpolymeren ist unter Berücksichtigung dieser Vorstellungen infolge ihrer besonderen Kolloidstruktur mit dem Auftreten eines charakteristischen thermischen Verhaltens zu rechnen.

Da der Anteil der geordneten Bereiche an der Gesamtstruktur sehr groß ist, werden diese Bestandteile das thermische Verhalten ebenso maßgeblich beeinflussen, wie wir dies bei den mechanischen Eigenschaften zeigen konnten.

Beim absoluten Nullpunkt sind die geordneten Bereiche in der oben (Abschnitte 11—14) näher beschriebenen Weise aus den Fadenmolekülen aufgebaut. Kennzeichnend für diese geordneten Bereiche ist das Vorliegen der durch die Meta-Ionen-Beziehung hervorgerufenen Ebenen bevorzugter Kraftwirkung.

Bei Temperaturerhöhung beginnen die Segmente um ihre Ruhelagen zu schwingen. Zunächst handelt es sich dabei vorwiegend um Drehschwingungen kleiner Amplituden um die Molekülläng sachse. Die Ebenen bevorzugter Kraftwirkung bleiben jedoch noch erhalten.

Bei weiterer Temperatursteigerung nimmt einerseits die Stärke der Meta-Ionen-Beziehung ab, während andererseits die Amplituden wachsen. Unter Auflösung der Ebenen bevorzugter Kraftwirkung bilden sich dadurch neue Gleichgewichtslagen. In der Gitterstruktur der geordneten Bereiche wird sich das dahingehend auswirken, daß sich der Abstand b dem Abstand a angleicht (vgl. Tabelle III).

29. Gehen wir zu noch höheren Temperaturen über, so führen die Segmente außer den Torsionsschwingungen auch noch Transversalschwingungen aus. Hierdurch werden neue Gleichgewichtslagen geschaffen, so daß benachbarte Segmente ihre Plätze leichter wechseln können, als wenn sie sich in einer mehr geordneten Umgebung befinden.

Da die Potentialschwellen zwischen den einzelnen Segmenten infolge des noch immer hohen Ordnungszustandes der parallelisierten Bereiche von großer Regelmäßigkeit sind, werden alle Segmente innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls zu den Transversalschwingungen angeregt.

Hier tritt nun die besondere Eigenart der mesomeren Kettenpolymeren in Erscheinung. Die verhältnismäßig geringe Kettenlänge macht sich jetzt infolge des Fortfalls der Meta-Ionen-Beziehung bemerkbar: Sobald die Wärmebewegung einen Platzwechsel der Segmente bewirkt, reicht sie auch aus, um die Fadenmoleküle selbst zum Platzwechsel zu veranlassen.

Makroskopisch wirkt sich dieser Vorgang dahin aus, daß der betrachtete Stoff vom Zustand sehr hoher in einen solchen geringerer Zähigkeit innerhalb eines geringen Temperaturintervalls übergeht. Die mesomeren Kettenpolymeren weisen daher einen verhältnismäßig scharfen „Schmelzpunkt" auf.

Die so entstandene Schmelze stellt infolge der Fadenform der Moleküle noch eine geordnete Flüssigkeit dar [vgl. Stuart (43)]. Bei weiterer Temperatursteigerung nimmt die Ordnung immer mehr ab, bis bei extrem hohen Temperaturen das Gebiet der ungeordneten Flüssigkeit erreicht wird.

Ein Fadenziehvermögen ist nur im Gebiet der geordneten Flüssigkeit zu erwarten. Bei welchen Temperaturen die einzelnen Umwandlungspunkte bei den verschiedenen Vertretern der mesomeren Kettenpolymeren auftreten, hängt von deren spezieller chemischer Konstitution ab.

Die Kettenlänge beeinflußt im allgemeinen das thermische Verhalten der mesomeren Kettenpolymeren nur unwesentlich, da, wie gesagt, die Wärmebewegung in Segmenten erfolgt.

Dagegen ist das Molekulargewicht auf die Viskosität der Schmelze von großem Einfluß.

Bei hinreichend großer Kettenlänge ist die Zähigkeit so hoch, daß ein Fließen unter normalen Umständen nicht mehr möglich ist: Es liegt dann oberhalb des Schmelzpunktes ein glasartiger Zustand oder mit anderen Worten eine „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" vor.

31. Für die organischen Gläser wurde von Jenckel (58, 59) und Ueberreiter (44) die Vorstellung entwickelt, daß die thermische Anregung zunächst nur Teilstücke des Moleküls zum Platzwechsel veranlaßt, während infolge der hohen zwischenmolekularen Kräfte das Gesamtmolekül noch festliegt. Die Temperatur, von der ab die Bewegung von Teilstücken möglich ist, ist die Einfriertemperatur. Oberhalb dieser Temperatur liegt eine Flüssigkeit mit fixierter Struktur vor.

Unsere Betrachtung des thermischen Verhaltens hat nun aber gezeigt, daß eine Flüssigkeit mit fixierter Struktur bei mesomeren Kettenpolymeren im allgemeinen nicht auftritt. Nur wenn das Molekulargewicht extrem hoch ist — ein Fall der kaum zu verifizieren ist —, entspricht der „Schmelzpunkt" der Einfriertemperatur.

Der Begriff Einfriertemperatur läßt sich also im allgemeinen auf die mesomeren Kettenpolymeren nicht anwenden. Dies steht mit dem Hinweis von Jenckel (58) im Einklang, daß nur die nichtkristallinen Hochmolekularen eine Einfriertemperatur erkennen lassen.

32. Das im vorstehenden aus unseren Anschauungen über die Kolloidstruktur der mesomeren Kettenpolymeren abgeleitete Bild des thermischen Verhaltens vermag alle experimentell gefundenen Beobachtungen zu deuten.

Eine Angleichung der Abstände *a* und *b* stellte Brill (6) röntgenographisch beim Erhitzen von Polyamiden fest.

Der scharfe Übergang in eine dünnflüssige Schmelze wurde schon von Carothers (11) an den vom ihm dargestellten Polyestern, Polysäureanhydriden und Polyamiden beobachtet. Dieses Verhalten führte er auf die hohe Ordnung im Festkörper zurück.

Auf die Anisotropie der Schmelze und den scharfen Übergang in die isotrope Flüssigkeit weisen eigene Untersuchungen im heizbaren Polarisationsmikroskop hin[20]). Die Unabhängigkeit des Schmelzpunktes vom Molekulargewicht wurde von Carothers (50) an Polyestern beobachtet. Er fand weiter, daß sehr hochmolekulare Polymere äußerst zähe Schmelzen geben, die sich nur weit oberhalb des normalen Schmelzpunktes zu Fasern verformen lassen. Ähnliche Feststellungen machte Staudinger (42) an Polyamiden.

Eine Einfriertemperatur konnte von Ueberreiter (44) bei Polyamiden nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

F. Gemischte mesomere Kettenpolymere.

33. Wir hatten unsere bisherigen Betrachtungen an einheitlichen mesomeren Kettenpolymeren durchgeführt, da bei diesen die charakteristische Kolloidstruktur in reinster Form ausgebildet ist. Das Verhalten der gemischten mesomeren Kettenpolymeren[21]) bildet eine weitere Stütze für die von uns angewandte Betrachtungsweise. Die weniger regelmäßige Verteilung der mesomeren Gruppen im Molekül bedingt eine weniger geordnete Zusammenlagerung der Moleküle. In dem Maße, wie die ungeordneten Bereiche zunehmend an der Kolloidstruktur beteiligt sind, werden sich den typischen Eigenschaften der mesomeren Kettenpolymeren die Eigenschaften der organischen Gläser überlagern.

Die Einschnürungsstellen beim Dehnungsvorgang bilden sich nicht mehr so scharf aus, das plastische Verhalten wird kautschukartiger (16). Der scharfe Schmelzpunkt geht in ein Erweichungsintervall über; jenseits dieses Intervalls bildet sich aber auch hier eine dünnflüssige Schmelze.

G. Schluß.

34. Die Kolloidwissenschaft hat uns gelehrt, ausgehend von den Eigenschaften der einzelnen Moleküle, die der Chemiker unter der chemischen Konstitution, der Physiker unter der Molekülstruktur zusammenfaßt, Aussagen über die Zusammenlagerung der Einzelmoleküle unter Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte zu machen. Erst das so gewonnene Bild der Kolloidstruktur ermöglicht uns dann weitere Erkenntnisse über die makrophysikalischen Eigenschaften.

Bei dieser Betrachtungsweise begaben wir uns in „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen". Daß diese Welt heute nicht mehr vernachlässigt wird, verdanken wir dem Lebenswerk Wolfgang Ostwalds.

H. Anhang: Berechnungen.

Es wurden nur die Dipoleffekte berücksichtigt; Dispersions- und Induktionswirkungen blieben außer acht. Der Einfachheit halber wurde so gerechnet, als wenn die Dipolabstände groß gegenüber den Abständen der Ladungsschwerpunkte sind.

1. Bei der Ermittlung der *y*-Koordinate bedienen wir uns der Fig. 11, die Amidgruppen zweier benachbarter Ketten darstellt.

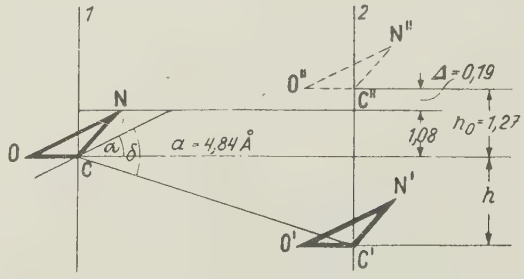


Fig. 11.

[20]) Über diese Untersuchungen soll später berichtet werden.

[21]) Hierunter verstehen wir Polymere, die aus mehreren Komponenten hergestellt sind. Sie können entweder gleichartige oder verschiedene mesomere Gruppen enthalten. Beispiele sind ein Polyamid aus Hexamethylendiammoniumadipat und Caprolaktam und ein Polyesteramid aus Hexamethylendiamin, Hexandiol und Adipinsäure.

Die potentielle elektrostatische Energie zwischen beiden beträgt[22]):

$$\varepsilon = -\frac{\mu^2}{a^3}(2\cos^2\sigma - \sin^2\sigma)\cdot\cos^3(\sigma-\alpha). \qquad [1]$$

Eine graphische Auswertung ergibt, daß für $\alpha = 28{,}7^0$ (vgl. Fig. 1) Gl. [1] bei $\sigma = 14^0$ ein Minimum besitzt. Da $h = a\,\mathrm{tg}\,(\sigma-\alpha)$, folgt unter Einsetzen von $a = 4{,}84$ Å (vgl. Fig. 4), $\sigma = 14^0$ und $\alpha = 28{,}7^0$, $h_0 = -1{,}27$ Å, d. h. das O-Atom der Amidgruppe 2 ist gegen das der Gruppe 1 um 1,27 Å nach oben verschoben; diese Stellung ist gestrichelt in Fig. 11 eingezeichnet. Man erkennt, daß es nur um $\Delta = 0{,}19$ Å höher liegt als das N-Atom der Gruppe 1. Da Δ bei Benutzung der genaueren punkttheoretischen Rechnung noch kleiner wird, liegen praktisch N und O'' auf derselben x-Achse.

2. Wir führen die rechnerische Ermittlung der x-Koordinate an Hand von Fig. 12 durch.

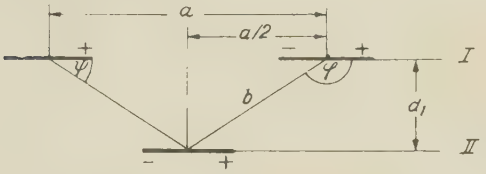


Fig. 12.

Das Potential zwischen der Gruppe der Netzebene II und den beiden Gruppen der Ebene I beträgt:

$$\varepsilon = -\frac{\mu^2}{d_1^3}[(2\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)\sin^3\varphi + (2\cos^2\psi - \sin^2\psi)\sin^3\psi], \qquad [2]$$

worin

$$\mathrm{tg}\,\psi = \frac{d_1\,\mathrm{tg}\,\varphi}{d_1 - a\,\mathrm{tg}\,\varphi}. \qquad [3]$$

Wie eine graphische Auswertung ergibt, besitzt für $\psi = 180 - \varphi$ Gl. [2] ein Minimum; d. h. bei der Stellung „auf Lücke". Mithin ergibt sich unter Benutzung der Werte $a = 4{,}84$ Å und $d_1 = 3{,}76$ Å

$$\mathrm{tg}\,\widehat{ab} = \frac{2\,d_1}{a};\quad \widehat{ab} = \varphi = 57{,}24^0$$

Für diesen ψ-Wert ergibt sich $\varepsilon = +0{,}0027\,\mu^2$, d. h. es herrscht Abstoßung.

3. Berücksichtigt man jedoch noch die weiter entfernten Gruppen der Ebene I, z. B. also die Wechselwirkung der Gruppe A_{II} mit den Gruppen X_I, Y_I, Z_I, A_I, B_I, C_I — die weiter außenstehenden Gruppen können vernachlässigt werden — so resultiert insgesamt eine Anziehung.

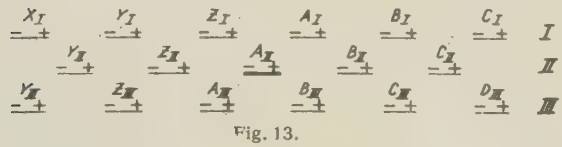


Fig. 13.

Es gilt:

$$\varepsilon_z = -\frac{2\,\mu^2}{3{,}76^3}[(2\cos^2 57 - \sin^2 57)\sin^3 57 + (2\cos^2 27{,}4 - \sin^2 27{,}4)\sin^3 27{,}4 + (2\cos^2 17{,}3 - \sin^2 17{,}3)\sin^3 17{,}3] = -0{,}0041\,\mu^2. \qquad [4]$$

[22]) Vgl. z. B. Wolf (76).

Zwischen der Gruppe A_{II} und der Gesamtheit der Gruppen der Netzebene I besteht daher ein schwaches negatives Potential; d. h. es herrscht Anziehung in der z-Richtung.

4. Das Potential in x-Richtung ist jedoch wesentlich größer. Es beträgt z. B. zwischen A_{II} und Z_{II}

$$\varepsilon_x = -\frac{2\,\mu^2}{a^3} = -0{,}0177\,\mu^2,$$

ist also rund 5mal größer als das in z-Richtung.

Zusammenfassung.

1. Die Molekülstruktur der mesomeren Kettenpolymeren wird auf Grund unserer Kenntnisse über die Kernabstände, Valenzwinkel und Wirkungsradien der Atome im Molekül niedermolekularer Verbindungen erschlossen.

Für einige typische Vertreter wird die Molekülstruktur zeichnerisch dargestellt.

2. Die Kolloidstruktur der mesomeren Kettenpolymeren wird auf Grund ihrer Molekülstruktur und ihrer chemischen Konstitution unter Benutzung der allgemeinen Vorstellungen der Kolloidwissenschaft erschlossen.

Es liegt ein Mizellarnetz vor, das durch einen hohen Anteil an geordneten Bereichen ausgezeichnet ist. Die Zusammenlagerung der Fadenmoleküle zu den geordneten Bereichen wird im wesentlichen durch die Dipolkräfte bestimmt.

Für einen typischen Vertreter wird die Molekülanordnung in den geordneten Bereichen unter Zugrundelegung der Molekülstruktur und der Dipolkräfte rechnerisch ermittelt und zeichnerisch dargestellt. Die berechneten Abmessungen der Elementarzelle stimmen mit den aus röntgenographischen Beobachtungen abgeleiteten Abmessungen gut überein.

3. Die physikalischen Eigenschaften der mesomeren Kettenpolymeren werden aus ihrer Kolloidstruktur unter Benutzung allgemeiner physikalischer Gesetzmäßigkeiten abgeleitet.

Die deformationsmechanischen Eigenschaften werden unter Benutzung der allgemeinen Vorstellungen über die plastische Verformung von Einkristallen und von Mizellarnetzen abgeleitet.

Die die Meta-Ionen-Beziehung enthaltenden Ebenen gleiten aneinander ab, bis Schubverfestigung eintritt; es folgt eine Verzerrung des Mizellarnetzes. Durch diese beiden Vorgänge tritt gleichzeitig eine Orientierung der geordneten Bereiche in die Spannungsrichtung ein. Hierdurch kommt die beobachtete, wenig temperaturabhängige, hohe plastische Dehnbarkeit zustande, die unter Ausbildung von Einschnürungsstellen zu einer Verfestigung führt

Die thermischen Eigenschaften werden unter Benutzung der Vorstellungen über den totalen Schmelzprozeß fester Körper abgeleitet.

Zunächst tritt eine Desorientierung quer zur Längsachse der Moleküle durch Torsionsschwingungen ein. Bei einer genügend hohen

Temperatur reicht die Wärmebewegung schließlich aus, um die Moleküle unter Transversalschwingungen in Teilstücken (Segmenten) weiter zu desorientieren. Infolge der Regelmäßigkeit der Potentialschwellen zwischen den Molekülen und ihrer relativen Kurzkettigkeit kommt dieser Übergang in eine vergleichsweise niedrigviskose Schmelze innerhalb eines sehr engen Temperaturintervalls — dem sogenannten Schmelzpunkt — zustande.

4. Die unter dem Begriff „mesomere Kettenpolymere" in der I. Mitteilung vorgenommene Zusammenfassung einer Reihe von Hochpolymeren mit gemeinsamer chemischer Konstitution wurde in der vorliegenden Mitteilung durch eingehende Betrachtung ihrer Molekülstruktur, ihrer Kolloidstruktur und ihrer physikalischen Eigenschaften weiter gerechtfertigt.

Schrifttum.

1—45 siehe Kolloid-Z. **105**, 140/41 (1943).
46. G. Briegleb, Vortrag, Diskussionstagung 26/27. III. 1943. Frankfurt a. M. d. Dtsch. Bunsen Ges. Referat: Chemie **56**, 207 (1943).
46a. G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur (Stuttgart 1937).
47. R. Brill, C. Hermann und Cl. Peters, Ann. Physik [5] **43**, 357 (1943).
48. W. Broser, K. Goldstein und H.-E. Krüger, Kolloid-Z. **105**, 131 (1943).
49. W. G. Burgers in R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).
50. W. H. Carothers, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4714 (1933).
51. R. B. Corey, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1595 (1938).
52. A. Eucken, Chemie **55**, 163 (1942).
53. P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1877 (1936).
54. H. Fromm, Kolloid-Z. **102**, 86 (1943).
55. P. H. Hermans, Kolloid-Z. **102**, 169 (1943).
56. K. Hess und H. Kiessig, Naturwiss. **31**, 171 (1943).
57. E. Husemann, J. makromolek. Chem. [3] **1**, 16 (1943).
58. E. Jenckel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 202 (1939).
59. E. Jenckel, Angew. Chem. **54**, 475 (1941).
60. Kleine und Vögele, Beih. Z. Ver. Dtsch. Chemiker **47**, 8 (1943).
61. O. Kratky, Angew. Chem. **53**, 153 (1940).
62. O. Kratky, Kolloid-Z. **96**, 301 (1941).
63. H.-E. Krüger und W. Broser, J. makromolek. Chem. [3] im Erscheinen.
64. E. Müller, Chemie **56**, 201 (1943).
65. Müller und Saville, J. chem. Soc. London **127**, 599 (1925).
66. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **96**, 318 (1941).
67. W. Scheele, M. Alfeis und S. Lahaye, Kolloid-Z. **103**, 1 (1943).
68. G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 27 (1936).
69. H. Staudinger in W. Röhrs, H. Staudinger und R. Vieweg, Fortschritte Chemie, Physik und Technik makromolekularer Stoffe, 1. Band (München/Berlin 1939).
70. H. Staudinger, K. F. Dämisch und H. Stock, Melliands Textilber. **22**, 620 (1941).
71. H. Staudinger und H. Jörder, J. prakt. Chem. [2] **160**, 176 (1942).
72. H. A. Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1934).
73. H. A. Stuart und H. Volkmann, Z. techn. Physik **15**, 564 (1934).
74. Vögele, Beih. Z. Ver. Dtsch. Chemiker **47**, 8 (1943).
75. R. Wierl, Ann. Physik **13**, 453 (1932).
76. K. L. Wolf, Theoret. Chemie (Leipzig 1941/43).

Aus der wissenschaftlichen Hauptstelle der Auergesellschaft A. G., Berlin.

Einige Beobachtungen über Diffusion von Gasen durch Gummifolien.

Von N. Riehl (Berlin).

(Eingegangen am 7. Januar 1944)

Im Rahmen einer Untersuchungsreihe über den Durchgang von Gasen durch verschiedene poröse und sonstige Membranen mit dem Ziele einer Trennung von Gasgemischen durch Diffusion[1]) wurde auch die Diffusion von Gasen durch Gummi untersucht. Einige der gemachten Beobachtungen mögen hier kurz mitgeteilt werden, da sie möglicherweise einen Beitrag zum Verständnis der Diffusion in Gummi und der Struktur des Gummis darstellen.

Die Versuche wurden mit sehr dünnen Gummischichten von nur einigen Hundertsteln Millimeter Dicke durchgeführt, wie sie für Fingerlinge u. dgl. Verwendung finden. Solche Schichten zeigten — soweit sie völlig wasserfrei waren — eine auffallend hohe Durchlässigkeit für Gase. — Auf die zeitliche Druckabnahme eines Gases in einem durch die Gummischicht gegen Vakuum abgeschlossenen Volumen kann man bekanntlich ein exponentielles Gesetz anwenden:

$$P = P_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \qquad (1)$$

wo

P = Gasdruck zur Zeit t,
P_0 = Gasdruck zur Zeit Null,
λ = Durchlässigkeitskoeffizient.

(Hierbei ist der Einheitlichkeit halber vorauszusetzen, daß das Volumen des Gases Eins ist und auch die Fläche der Gummimembran den Wert Eins hat.) Wir haben die Permeation verschiedener Gase durch verschiedene Gummiarten untersucht und fanden z. B. für Luft Durchlässigkeitskoeffizienten (λ) von der Größenordnung 0,01 s^{-1} (entsprechend rund 50 h^{-1})[2]). Aus diesem Wert ersieht man, daß der Durchgang des Gases bei manchen Gummisorten in überraschend kurzer Zeit erfolgt. Läßt man z. B. aus einem Volumen von 1 ccm die Luft durch

[1]) Wird demnächst veröffentlicht.

[2]) Diese Angabe bezieht sich auf Gummischichten, die durch tagelanges Trocknen über P_2O_5 weitgehend entwässert waren.

eine Membran von 1 qcm Fläche ins Vakuum diffundieren, so ist bereits nach einer Minute die Hälfte der Luft wegdiffundiert.

Sehr auffallend war nun die folgende Beobachtung. Es zeigte sich, daß — während bei absolut trockenem Gummi die genannten hohen Permeabilitäten auftreten — die Permeabilität rapide abnimmt, wenn der Gummi kleinste Mengen Wasser aufnimmt. Dieser Effekt ist sehr stark ausgeprägt. Es genügt, in die Apparatur einmal hineinzuhauchen, um eine Verringerung der Permeabilität um mindestens 2 Zehnerpotenzen zu erreichen. Bläst man etwas mehr Atemluft oder etwas Zigarrenrauch in die Apparatur hinein, so verliert die Gummimembran ihre Durchlässigkeit für Gase vollständig. Der Effekt ist reversibel; trocknet man die Membran durch gelinde Wärme oder durch Phosphorpentoxyd, so erhält sie ihre frühere Gasdurchlässigkeit wieder.

Die meisten dieser Beobachtungen wurden an Luft als Gas durchgeführt. Es zeigte sich derselbe Effekt aber auch bei einer Anzahl anderer Gase. Auch bei Verwendung von Ra-Emanation als Gas zeigte sich die obenerwähnte, extrem steile Abhängigkeit der Durchlässigkeit vom Wassergehalt der Membran. Feuchte Gummimembranen haben einen Permeabilitätskoeffizienten für Emanation, der mindestens 1000mal geringer ist als der der vollständig trockenen Membranen. Auch bei anderen Gasen ist die Diffusion durch ungetrockneten Gummi um viele Zehnerpotenzen langsamer als die durch extrem getrockneten. (Es sei hier bemerkt, daß diese Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt nicht allein beim Gummi, sondern auch bei manchen anderen hochpolymeren Membranen vorliegen dürfte. So haben wir z. B. bei der Beobachtung der Gasdiffusion durch Pergament gelegentlich festgestellt, daß bereits nach einmaligem Anhauchen des Pergaments mit Atemluft es seine Gasdurchlässigkeit völlig verlor.)

Über die Ursache für die überaus starke Abhängigkeit der Gasdurchlässigkeit des Gummis von seinem Feuchtigkeitsgehalt kann man sich verschiedene Vorstellungen machen[3]).

1. Man kann sich erstens vorstellen, daß die Gasdiffusion durch die eigentliche Masse des Gummis hindurch (d. h. also nicht nur durch irgendwelche Poren oder intermizellare Räume) erfolgt. Dies würde bedeuten, daß der Gummi eine echte Löslichkeit für Gase aufweisen müßte. Man würde sich dann vorstellen müssen, daß der vom Gummi aufgenommene Wasserdampf die bisher für Gasmoleküle zugänglichen atomaren Zwischenräume versperrt, wobei man dieses Versperren sich entweder rein mechanisch vorstellen kann oder in der Weise, daß der Wasserdampf das Gas aus dem Gummi verdrängt, d. h. also eine Art Löslichkeitserniedrigung stattfindet. — Denkbar ist es, daß die Gasmoleküle zwischen den polymeren Atomketten des Gummis durchschlüpfen. Wie man z. B. aus den Arbeiten von Thiessen[4]) und seinen Mitarbeitern an Seifen ersieht, können solche polymere Atomketten infolge thermischer Agitation Schwingungen sehr großer Amplitude ausführen. Hierdurch bietet sich den Gasmolekülen Gelegenheit, zwischen zwei benachbarten Ketten durchzuschlüpfen. Für eine solche Vorstellung spricht die bekannte Tatsache, daß Gummi um so weniger gasdurchlässig ist, je höher sein Vulkanisationsgrad; die Schwefelbrücken zwischen den Atomketten verhindern die Schwingungen derselben und erschweren somit das Durchschlüpfen der Gasmoleküle. — Diese Diffusion durch zwischenatomare Räume ist an sich beim Gummi unzweifelhaft vorhanden. Hierfür sprechen eindeutig z. B. die Ergebnisse von Barrer[5]), der gefunden hat, daß die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Gasen in Kautschuk der Beziehung $D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ gehorcht, wo E eine (molare) Aktivierungsenergie ist. Man hat es also bei der Diffusion von Gasen im Kautschuk mit einer „aktivierten Diffusion" zu tun, d. h. die Diffusion findet nur dann statt, wenn die thermische Agitation dafür sorgt, daß im Kautschuk sich immer wieder zwischenatomare bzw. zwischenmolekulare Hohlräume öffnen, die weit genug sind, um ein Durchschlüpfen des Gasmoleküls zu gestatten. Ohne diese vorübergehend auftretenden zwischenatomaren Hohlräume würde keine Diffusion des Gases stattfinden. — So sicher es ist, daß diese „aktivierte Diffusion" beim Gummi auftreten kann, so fraglich ist es jedoch noch, ob die von uns beobachtete extrem schnelle Diffusion durch völlig getrockneten Gummi auf dem gleichen Mechanismus beruht.

2. Man kann sich die Verhältnisse nämlich auch so denken, daß die von uns beobachtete schnelle Gasdiffusion durch völlig getrockneten Gummi nur in den Poren überatomarer Dimensionen (z. B. intermizellaren Poren) stattfindet. Nimmt der Gummi Wasser auf, so können sich diese Poren entweder durch Quellung des umgebenden Gummis schließen, oder aber sie saugen

[3]) Vgl. auch die systematischen Darstellungen über die verschiedenen möglichen Mechanismen der Diffusion durch Membranen bei E. Manegold, Kolloid-Z. 82, 26, 135 und 269 (1938).

[4]) Vgl. z. B. P. A. Thiessen und J. Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A 176, 397 (1936).

[5]) Barrer, Trans. Faraday Soc. 35, 628 (1935); 36, 644 (1940).

sich selbst mit Wasser voll und werden durch dieses verstopft.

Zur Entscheidung zwischen den beiden genannten Möglichkeiten greifen wir vorerst auf einige bereits früher bekannt gewesenen Tatsachen zurück. — H. Brintzinger und H. Beier[6]) haben systematische Versuche über die Löslichkeit verschiedener Stoffe in Gummi durchgeführt. Sie haben überdies auch die Dialyse verschiedener in Wasser gelöster Stoffe durch Gummimembranen geprüft. Sie fanden, daß nur solche Stoffe durch Gummi dialysieren, die eine echte Löslichkeit im Gummi aufweisen, so z. B. Nitrophenol. Diese auf echter Löslichkeit beruhende Permeation durch eine Membran nennt Brintzinger „Diasolyse". Nun beobachteten die genannten Autoren weiter, daß die Löslichkeit von Nitrophenol im Gummi unabhängig davon ist, ob man das Nitrophenol aus wässeriger Lösung sich im Gummi lösen läßt oder aus einem anderen Zwischenlösungsmittel, soweit nur das letztere keinen Einfluß auf den Gummi selbst ausübt. Das bedeutet aber vom Standpunkt unserer Fragestellung, daß die Löslichkeit von Nitrophenol in Gummi unabhängig vom Quellungszustand (Wassergehalt) des Gummis ist. Wenn diese echte Löslichkeit des Nitrophenols im Gummi unabhängig vom Wassergehalt ist, so sollte man zunächst erwarten, daß auch die Löslichkeit anderer Stoffe, so auch der hier zur Betrachtung stehenden Gase, ebenfalls unabhängig oder nur wenig abhängig vom Wassergehalt ist. Da wir aber im Gegenteil eine extrem starke Abhängigkeit der Permeation für Gase vom Wassergehalt feststellen, so dürfte die von uns gefundene schnelle Gaspermeation nicht auf einer echten Löslichkeit der Gase im Gummi beruhen[7]). Man könnte vielmehr an eine adsorptive Bindung der Gasmoleküle denken. Die Diffusion könnte demnach eher gemäß der zweiten der genannten Möglichkeiten, d. h. als Diffusion durch Poren überatomarer Dimensionen aufgefaßt werden. Es ergibt sich dann die Frage, ob im feuchten Gummi die Gasdurchlässigkeit deswegen unterbleibt, weil die genannten Poren sich infolge der Quellung des umgebenden Gummis schließen oder deswegen, weil sie sich mit Wasser vollsaugen und hierdurch verstopft werden. Die erste Möglichkeit würde bedeuten, daß der Gummi als solcher quillt, d. h. z. B. jedes Mizell für sich aufquillt und daher die intermizellaren Räume sich schließen. Die zweite Möglichkeit würde bedeuten, daß die Quellung durch Aufnahme des Wassers in den überatomaren Poren (oder intermizellaren Räumen) erfolgt. Wenn die letzte Möglichkeit zutreffen würde, so sollte man erwarten, daß feuchte Gummimembranen als Dialysemembranen für wässerige Lösungen brauchbar sind. Die Verhältnisse müßten analog wie beim Cellophan sein. Beim letzteren dringt bekanntlich eine gewisse Menge Wasser durch Quellung in die Folie ein, und es bilden sich äußerst feine Wasserkanäle, die groß genug sind, um kleinere gelöste Moleküle durchzulassen. Nun haben aber schon Brintzinger und Beier gefunden, daß Gummimembranen völlig undurchlässig für gelöste Stoffe (Zucker, Glyzerin, KCl und $NaNO_3$) sind, soweit sich diese nicht im Gummi selbst zu lösen vermögen. Da bekanntlich anorganische Säuren eine ganz besonders hohe Permeabilität durch Dialysiermembranen zeigen, so haben wir weiter geprüft, ob nicht wenigstens Salzsäure durch eine Gummimembran in wässeriger Lösung permeieren kann. Es zeigte sich aber eine völlige Undurchlässigkeit der Membran für Salzsäure. Dieses spricht recht überzeugend für das Nichtvorhandensein mikroskopischer, wassergefüllter Poren im feuchten Gummi. Die wasserhaltigen Kanäle müssen jedenfalls so fein sein, daß selbst die kleinsten, bei sonstigen Membranen leicht dialysierenden Ionen und Moleküle nicht hindurch können. Die mit Wasser gefüllten Kanäle müssen also atomare Abmessungen haben. Mit anderen Worten, das aufgenommene Wasser sitzt nicht in intermizellaren Poren überatomarer Dimensionen, sondern zwischen den Molekülketten im Innern der Mizelle. Für die Gasdiffusion bedeutet das folgendes: Die Mizellen quellen auf, die intermizellaren Räume schließen sich und werden somit undurchlässig für Gasmoleküle. Demnach müßte man für die Gasdurchlässigkeit des Gummis die Poren überatomarer Dimensionen (z. B. intermizellare Poren) verantwortlich machen.

Das soeben entworfene Bild kann nur dann als wahrscheinlichste Arbeitshypothese gelten, wenn es gelingt, entscheidende Argumente dafür beizubringen, daß die von uns beobachtete extrem schnelle Diffusion des Gases durch trockenen Gummi nicht doch auf einer aktivierten Diffusion, d. h. einem Wandern durch zwischenatomare Räume beruht. Es wurden daher Versuche angestellt, um diese Unsicherheit auszuschließen. Hierzu wurde die Temperaturabhängigkeit der Gasdiffusion durch unsere Membranen geprüft. Bei einer „aktivierten Diffusion" müßte — wie schon auseinandergesetzt — eine exponentielle Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten auftreten (gemäß der Gleichung

[6]) H. Brintzinger und H. Beier, Kolloid-Z. 79, 318 und 324 (1937).

[7]) Man kann dieser Schlußfolgerung nur dann widersprechen, wenn man annimmt, daß das Nitrophenol an ganz anderen Stellen und durch ganz andere Kräfte im Gummi festgehalten wird als das Gas.

$D = D_0 \cdot e^{-\frac{b}{kT}}$). Bei einer Diffusion durch Poren überatomarer Größe müßte aber der Diffusionskoeffizient (und auch der Permeabilitätskoeffizient) proportional $\sqrt{T}$ sein (auf Grund der bekannten gaskinetischen Beziehung $\frac{m v^2}{2} = \frac{3 kT}{2}$). Hierzu wurde der Permeabilitätskoeffizient einmal bei Zimmertemperatur und einmal bei der Temperatur der festen Kohlensäure (— 57°) gemessen. Entgegen aller Erwartung zeigte sich hierbei, daß bei Abkühlung der Gas-Permeabilitätskoeffizient überhaupt nicht abnahm, sondern im Gegenteil um ein Vielfaches größer wurde! Da uns diese Erscheinung zunächst unwahrscheinlich vorkam, wurden die Beobachtungen unter verschiedenen Sicherheitsmaßnahmen wiederholt. Es zeigte sich stets eine steile Zunahme der Gasdurchlässigkeit bei Abkühlung der Gummimembran auf — 57°. Bei manchen Gummisorten stieg der Permeabilitätskoeffizient auf über das 10fache! (Die Zunahme der Permeabilität in der Kälte geht allerdings im Laufe einiger Stunden spontan teilweise zurück. Der Effekt bedarf daher noch einer weiteren Klärung.) — Zunächst steht diese Tatsache in krassestem Widerspruch zu dem, was man auf Grund der beiden hier zur Diskussion stehenden Diffusionsmechanismen erwarten konnte. Denkbar erschien es allerdings noch, daß die Zunahme der Permeabilität bei Abkühlung darauf beruht, daß die Löslichkeit der Luft in Kälte viel höher ist als bei Zimmertemperatur. Bekanntlich ist der Permeabilitätskoeffizient P einer Membran mit der Löslichkeit σ des Gases in der Membransubstanz und mit dem Diffusionskoeffizienten D des Gases in der Membransubstanz durch die Beziehung

$$P = D \sigma \frac{\Delta p}{l}$$

verknüpft (l=Dicke der Folie). Eine Zunahme der Löslichkeit könnte also eine Zunahme der Permeabilität im Gefolge haben. Durch Vergleich unserer Beobachtung mit den Messungen von Barrer[8]) ersieht man aber sofort, daß die erhöhte Löslichkeit nicht für die Zunahme der Permeabilität bei Abkühlung verantwortlich gemacht werden konnte. Barrer hat die Temperaturabhängigkeitskurven der Permeabilität bei den verschiedensten Arten von natürlichem und künstlichem Gummi geprüft und stets eine Abnahme der Permeabilität mit der Temperatur gefunden. Wenn also die von uns beobachteten Diffusionseffekte mit der von Barrer untersuchten aktivierten Diffusion wesensgleich wären, so hätte niemals eine Zunahme der Permeabilität bei Abkühlung auftreten können. Also müssen wir schließen, daß die von uns gefundenen Diffusionseffekte nicht auf aktivierter Diffusion in zwischenatomaren Räumen beruhen.

Wir müssen uns also für die Vorstellung entscheiden, daß die beobachteten hohen Durchlässigkeiten des feuchtigkeitsfreien Gummis auf einer Diffusion durch verhältnismäßig große, überatomare Poren beruhen. Man muß annehmen, daß bei der Abkühlung diese Poren wesentlich größer werden. Es sei hier auf folgende Analogie hingewiesen. Sowohl beim extremen Trocknen als auch bei der Abkühlung verliert der Gummi mehr oder weniger seine Elastizität. Man kann rein phänomenologisch unsere Beobachtungen dahin zusammenfassen, daß die Gasdurchlässigkeit des Gummis um so größer wird, in je sprö derem Zustand er sich befindet, wobei es gleichgültig ist, ob man diese Sprödigkeit durch Entziehung der Feuchtigkeit oder durch Abkühlung erzwingt. Die Vorstellung, daß die überatomaren Poren beim Sprödewerden des Gummis eine Vergrößerung erfahren, ist an sich recht einleuchtend.

Wir haben noch einige weitere Beobachtungen durchgeführt, die dafür sprechen, daß bei unseren extrem trockenen Membranen die Diffusion keine „aktivierte" Diffusion in zwischenatomaren Räumen, sondern eine Diffusion in überatomaren Poren war. Wir haben die Permeabilitätskoeffizienten der Membran für verschiedene Gase gemessen. Da die Permeabilität der Membranen wegen der ungleichen Dicke der Membranen von einem Exemplar zum anderen stark schwankte, sind diese vergleichenden Versuche mit verschiedenen Gasen stets an dem individuell gleichen Membranstück durchgeführt worden. Hierbei zeigte sich, daß die Permeabilitätskoeffizienten verschiedener Gase recht genau umgekehrt proportional der Wurzel aus den Molekulargewichten der Gase waren. Bei einer aktivierten Diffusion wäre eine solche Abhängigkeit nicht zu erwarten gewesen. Bei dieser müßte auch die Löslichkeit des betreffenden Gases im Gummi eine maßgebende Rolle spielen, und diese ist bekanntlich von Gas zu Gas äußerst verschieden. Bei „aktivierter Diffusion" hätte auf keinen Fall eine umgekehrte Proportionalität mit der Wurzel aus dem Molekulargewicht herauskommen können. Die Gültigkeit dieser Beziehung bei unseren Versuchen beweist also, daß wir es hier mit einem Vorgang zu tun haben, der sich durch die bekannten gaskinetischen Gesetze für die Diffusion durch feine Öffnungen darstellen läßt. Diese Tatsache spricht besonders überzeugend für die von uns gewählte Erklärungsmöglichkeit.

[8]) Barrer, l. c.

In diesem Zusammenhang seien noch einige andere Beobachtungen mitgeteilt, die mit den angeschnittenen Fragen in Verbindung stehen. Wäre eine echte Löslichkeit der Gase im Gummi vorhanden, und würde diese echte Löslichkeit den Grund für die Permeabilität des Gummis darstellen, so müßte die Gleichung (1) stets exakt erfüllt sein. Die Gleichung (1) setzt nämlich voraus, daß für die Absorption des Gases im Gummi das Henrysche Gesetz gilt, d. h. der Verteilungskoeffizient zwischen Gummi und dem Außenraum muß unabhängig sein von der absoluten Konzentration des Gases (unabhängig vom Gasdruck). Anders sind die Verhältnisse, wenn die Absorption des Gases im Gummi auf einer Adsorption beruht. In diesem Falle ist das Henrysche Gesetz nicht mehr erfüllt. Das Verhältnis $\frac{\text{Gasdruck außen}}{\text{Gaskonzentration im Gummi}}$ ist dann nicht mehr unabhängig von der absoluten Größe des Gasdruckes. Für die Verteilung gilt nicht mehr das Henrysche Gesetz, sondern die Adsorptionsisotherme. Es wird ein um so größerer Bruchteil des Gases im Gummi gebunden, je geringer der absolute Gasdruck ist. Bei sehr geringen Konzentrationen werden die Gasmoleküle sich vor allem in den tiefsten Potentialmulden innerhalb des Gummis aufhalten. Infolgedessen wird bei geringen Gasdrucken die Platzwechselgeschwindigkeit der Gasmoleküle innerhalb des Gummis geringer sein als bei höheren Drucken. Mit anderen Worten, der Permeabilitätskoeffizient wird vom Gasdruck abhängen, und zwar muß er in unserem Falle bei geringem Druck kleiner sein als bei größerem Druck. Überdies wird die Gleichung (1) nicht mehr erfüllt sein können; läßt man das Gas aus einem bestimmten Gasvolumen durch die Gummimembran ins Vakuum diffundieren, so wird der Permeationskoeffizient und der Diffusionskoeffizient am Anfang (so lange der Gasdruck hoch ist) größer sein als später, wenn der Gasdruck infolge Abwanderung des Gases klein geworden ist. Diese Nichtgültigkeit der exponentiellen Gleichung (1) haben wir an mehreren Gummiarten feststellen können. Allerdings finden sich immer auch solche Gummiarten, bei denen die Gleichung gut erfüllt ist. Man sieht aus diesen, wie auch aus vielen anderen hier nicht weiter erwähnten Beobachtungen, daß man bei der Beschreibung der Gasdiffusion durch Gummi nicht ohne weiteres aus dem Verhalten einer Gummisorte auf das einer anderen schließen darf. Die Diffusionserscheinungen hängen sehr stark nicht nur vom Vulkanisationsgrad[9]), sondern auch von vielen anderen Eigenschaften und Herstellungsbedingungen des Gummis ab. Noch größer werden die Verschiedenheiten, wenn man Gummisorten in Betracht zieht, die einen Füllstoff enthalten. Aber selbst bei den füllstofffreien Gummisorten haben wir die größten Verschiedenheiten in bezug auf die Gültigkeit der Gleichung (1) feststellen müssen. Bei einer Gummisorte haben wir z. B. eine sehr gute Übereinstimmung mit Gleichung (1) beobachtet. Bei einem anderen Fabrikat war die Gleichung nicht einmal annähernd erfüllt. Dies bedeutet offenbar, daß im ersteren Fall die Gasmoleküle alle an Stellen gleichen Potentials adsorbiert worden sind, während im zweiten Fall die Adsorption an verschieden tiefen Potentialmulden erfolgte und daher weder das Henrysche Gesetz, noch die Gleichung (1) erfüllt sein konnte; hier war der Verteilungskoeffizient um so größer, je kleiner der Druck war, und die Platzwechselhäufigkeit, umgekehrt, um so kleiner, je höher der Druck, da, wie schon betont, bei kleinen Drucken die diffundierenden Gasmoleküle sich vor allem in den tiefsten Potentialmulden aufhalten. Wir haben an der letztgenannten Gummisorte durch einen direkten Versuch die Abhängigkeit des Permeabilitätskoeffizienten von dem absoluten Gasdruck geprüft. Wir haben hierzu aus einem Volumen von etwa 2 Litern Luft durch eine Gummimembran von etwa 100 qcm Fläche in einen großen Behälter geringeren Druckes diffundieren lassen. Hierbei war einmal der Versuch so angesetzt, daß der Gasdruck im Ausgangsgefäß (2 Litergefäß) 109 mm Hg betrug, der im Auffanggefäß dagegen 9 mm (die anfängliche Druckdifferenz betrug also 100 mm). Das anderemal betrug der Druck im Ausgangsgefäß 710 mm und der im Auffanggefäß 610 mm (die anfängliche Druckdifferenz war also dieselbe wie beim ersten Versuch, der Absolutdruck aber viel größer). Es wurde die Geschwindigkeit geprüft, mit der der Gasdruck im Ausgangsgefäß infolge Abwanderung nach dem Auffanggefäß abnahm. Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 1 dargestellt. Man sieht, daß die Permeabilität bei geringem Absolutdruck (obere Kurve) sehr viel geringer ist als bei großem Absolutdruck[10]). Dies ist eine direkte Bestätigung dafür, daß bei geringen Drucken die Gasmoleküle sich durchschnittlich länger im Gummi aufhalten als bei größerem Druck. Hieraus sieht man, daß die Aufnahme der Gase durch Gummi auf keinen Fall als echte Löslichkeit, sondern als ein Adsorptionsvorgang aufgefaßt werden muß. Dieses Ergebnis fügt sich gut in die oben vertretenen

[9]) Mit zunehmendem Vulkanisationsgrad nimmt die Durchlässigkeit bekanntlich ab.

[10]) Innerhalb jeder Kurve für sich ist das *e*-Gesetz gut erfüllt, da ja der Gasdruck während des Versuches sich nur unbedeutend ändert.

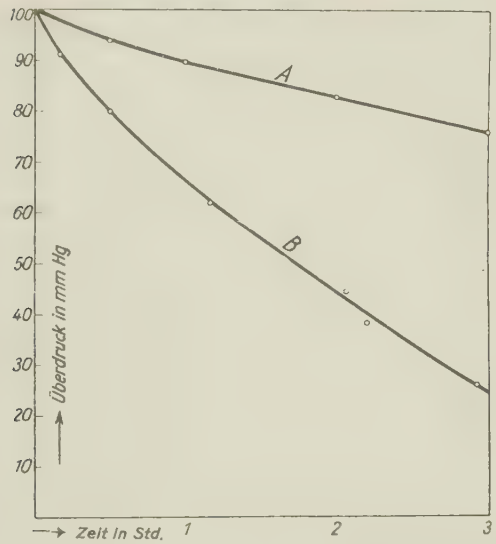


Fig. 1. Diffusion von Luft durch eine Gummimembran bei zwei verschiedenen Absolutdrucken (Kurve A und B). Der anfängliche Überdruck (Druckdifferenz) ist in beiden Fällen gleich.
Kurve A — anfänglicher Druck im Ausgangsgefäß — 109 mm, Druck im Auffanggefäß — 9 mm.
Kurve B — anfänglicher Druck im Ausgangsgefäß - 710 mm, Druck im Auffanggefäß — 610 mm.

Vorstellungen über den Mechanismus der Gaspermeabilität von extrem getrocknetem Gummi. Die hier mitgeteilten und diskutierten Beobachtungen sprechen alle für die Vorstellung, daß bei Abwesenheit von Feuchtigkeit die Gaspermeation durch Kanäle überatomarer Dimensionen erfolgt, an deren Wänden eine Adsorption der Gasmoleküle stattfinden kann. Bei Aufnahme von Feuchtigkeit quillt das Material auf, und die überatomaren Kanäle schließen sich.

Zusammenfassung.

1. Über P_2O_5 getrocknete dünne Gummimembranen weisen für alle Gase eine außerordentlich hohe Durchlässigkeit auf. (Läßt man z/B. aus einem Volumen von einem Kubikzentimeter Luft durch eine Membran von 1 qcm Fläche ins Vakuum diffundieren, so ist bereits nach einer Minute die Hälfte der Luft wegdiffundiert.)

2. Diese Gasdurchlässigkeit geht sofort um viele Zehnerpotenzen zurück, sobald der Gummi Spuren von Feuchtigkeit aufnimmt.

3. Bei Abkühlung auf — 57° nimmt diese Gasdurchlässigkeit nicht etwa ab, sondern es findet eine Zunahme der Durchlässigkeit auf ein Vielfaches statt.

4. Es werden verschiedene Beobachtungen mitgeteilt und diskutiert, die dafür sprechen, daß diese Gasdurchlässigkeit des extrem getrockneten Gummis auf einer Diffusion durch Kanäle überatomarer Dimensionen beruht (wobei an deren Wänden eine Adsorption der Gasmoleküle stattfinden kann). Bei Aufnahme von Feuchtigkeit quillt das Material auf und die Kanäle schließen sich.

* * *

Herrn Dr. W. Genth von der Fromms Act Gummiwerke G.m.b.H. habe ich für freundliche Unterstützung und Beratung zu danken.

Aus der Forschungsabteilung der Ducati, Bologna/Italien (Leiter: Dr. Fritz Pavelka).

Untersuchungen über die Aluminium-Deckschicht, II.

Über die bei der anodischen Oxydation des Aluminiums auftretende Leuchterscheinung*).

Von Fritz Pavelka (Bologna, Italien). (Eingegangen am 10. Jan. 1944

Die Tatsache, daß bei der anodischen Behandlung des Aluminiums Leuchterscheinungen auftreten, ist allgemein bekannt. Diese Leuchterscheinungen lassen sich im Prinzip in zwei Gruppen einteilen:

1. Ein Leuchten, das während der Oxydation des Aluminiums auftritt und im Aussehen mit dem Leuchten phosphoreszierender Körper oder dem der Leuchtbakterien verglichen werden kann.

2. Ein Funkeln, das oberhalb einer gewissen Spannung auftritt, die von der Reinheit des Aluminiums und der Art der verwendeten Lösung abhängt. Diese Erscheinung ist auf Durchschläge durch die isolierende Sperrschicht zurückzuführen, die sich nahe oberhalb einer Grenzspannung, der Durchschlagspannung, in einem mehr oder minder intensiven Funkeln äußern. Bei Erhöhung der Spannung werden diese Durchschläge immer heftiger, und schließlich bleibt,

*) Diese Publikation stellt einen Teil einer Reihe von Veröffentlichungen betreffend die Deckschichtenprobleme, insbesondere des Aluminiums, dar. In diesen Publikationen sollen zunächst nur die Beobachtungen festgelegt werden, eine zusammenfassende Diskussion der Resultate wird nach Vorliegen aller Publikationen erfolgen.

Siehe auch:
Fritz Pavelka und Adriano Zucchelli, Boll. scient. fac. chim. ind. Bologna **1** (1940).
Fritz Pavelka, Zur Frage der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums (im Druck).
Fritz Pavelka, Kolloid-Z. **84**, 303 (1938).
Fritz Pavelka, Österr. Chemiker-Ztg. **38**, 41 (1935).

wenn die Leitfähigkeit nicht zu klein ist, nach dem Durchschlag für längere Zeit ein Lichtbogen stehen. Der vorliegende Bericht beschäftigt sich nur mit der erstgenannten Erscheinung, und im folgenden wird ihre Abhängigkeit von Zeit, Spannung und Art der verwendeten Lösung mitgeteilt.

Die verwendete Meßanordnung ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben:

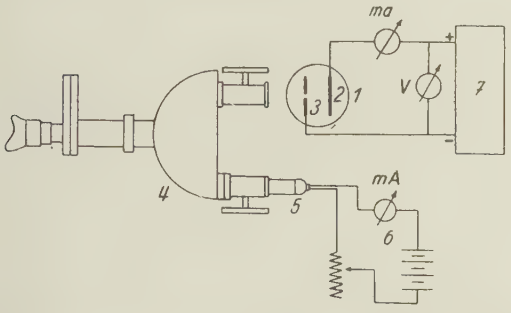


Fig. 1. Die zum Studium der bei der anodischen Oxydation des Aluminiums auftretenden Leuchterscheinung verwendete Apparatur.

1 ist ein Becherglas, das den verwendeten Elektrolyten, die Anode 2 (eine Aluminiumfolie $25 \times 25 \times 0{,}2$ mm) und die Kathode 3 (ebenfalls eine Aluminiumfolie gleicher Größe mit einem Fenster in der Richtung der optischen Achse des Photometers 4) enthält. Das verwendete Photometer ist ein Stufenphotometer nach Pulfrich von C. Zeiss mit einem Vergleichslämpchen 5. 6 ist eine Stromquelle mit Reguliereinrichtung und Meßinstrument zur Lieferung, Regulierung und Messung des Stromes des Vergleichslämpchens. 7 ist ein Röhrengleichrichter mit variabler Gleichspannung.

Die gesamte Apparatur war in einem gänzlich verdunkelbaren Raum aufgestellt, und es wurde, nach getroffenen Vorbereitungen, 15 Minuten mit dem Beginn der Messungen gewartet, um das Auge des einen Beobachters völlig zu akkommodieren. Dieser Beobachter nahm unter einem dichten schwarzen Tuche die Photometereinstellung vor, während ein zweiter Beobachter nach erfolgter Einstellung die Ablesung auf der Photometertrommel mit Hilfe einer stark abgeblendeten Taschenlampe machte. Auf diese Weise konnte die Leuchterscheinung quantitativ noch bis in ein Gebiet verfolgt werden, das an der Grenze der Wahrnehmungsfähigkeit des menschlichen Auges liegt.

Die verwendeten Elektrolytlösungen bestanden aus einer Lösung, die genau 40 g zweimal umkristallisierter, chemisch reinster Borsäure im Liter sowie wechselnde Mengen Ammoniak enthielten, und zwar:

Tabelle I.

Nr.	ccm $\frac{n}{5}$ NH_3/Lit.	Leitfähigkeit	p_H
1	0	$3{,}64 \times 10^{-5}$	3,96
2	1	$4{,}20 \times 10^{-5}$	4,35
3	4	$7{,}35 \times 10^{-5}$	4,75
4	8	$13{,}05 \times 10^{-5}$	5,05
5	16	$24{,}40 \times 10^{-5}$	5,37
6	32	$48{,}02 \times 10^{-5}$	5,71

Die Kurve des spezifischen Widerstandes dieser Lösungen als Funktion des Gehaltes an NH_3 zeigt einen steilen Abfall bis zu ungefähr 8 ccm $\frac{n}{5}$ NH_3/Lit. und verläuft dann bei weiterem Zusatz von NH_3 ganz flach.

Nach Einbringen der Elektrolytlösung und der Anode (bestehend aus Al 99,85 Proz.), die vorher peinlichst genau entfettet worden war, wurde der Strom auf 50 mA eingestellt und auf diesem Wert konstant gehalten, bis die Spannung von 320 V erreicht war, worauf diese unter stetem Absinken des Stromes konstant gehalten wurde. Während dieser Zeit wurde das Photometer dauernd nachreguliert und zu den angegebenen Zeiten abgelesen.

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, erfolgt das Erreichen der Maximalspannung verschieden rasch: Während bei Gegenwart von $\frac{1}{5000}$ Äquivalent die Zeit zur Erreichung der Maximalspannung etwas mehr als 8 Minuten beträgt, steigt diese Zeit auf 23 Minuten in einer Lösung, die $\frac{8}{5000}$ Äquivalente NH_3/Lit. enthält.

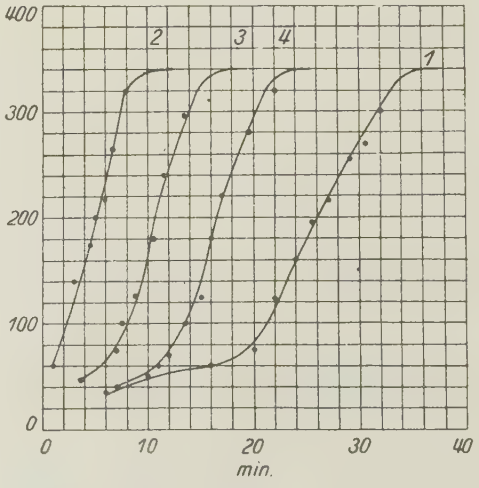


Fig. 2. Oxydationsspannung in Funktion der Zeit. Parameter: NH_3-Gehalt des Elektrolyten.

In vollkommener Übereinstimmung damit verschiebt sich die Leuchtdichtekurve bei zu-

nehmendem NH_3-Gehalt im Elektrolyten (siehe Fig. 3) nach längeren Zeiten hin unter stetiger Abnahme der maximalen Leuchtdichte, welche zeitlich immer etwas vor dem Erreichen der maximalen Spannung liegt.

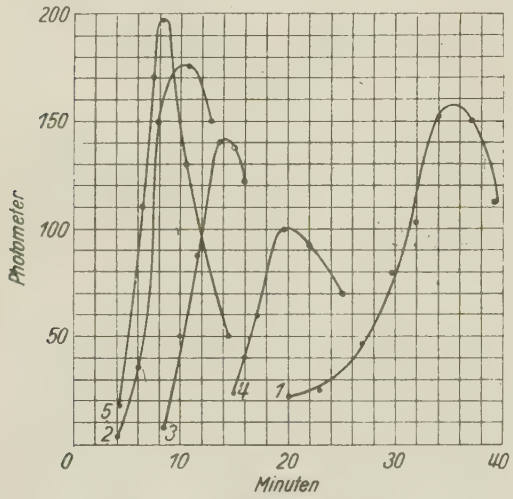


Fig. 3. Leuchtdichte des Aluminiums während der anodischen Oxydation in Funktion der Zeit. Parameter: NH_3-Gehalt des Elektrolyten.

In beiden Diagrammen nimmt die Kurve 1 (=Abwesenheit von NH_3) eine Ausnahmestellung ein, die sich vollkommen mit den Erfahrungen bei der technischen Oxydation des Aluminiums bei der Herstellung von Elektrolytkondensatoren deckt: In reinen Borsäurelösungen erfolgt die Bildung einer Sperrschicht in wesentlich längerer Zeit und dies nur in unvollkommenem Maße. Dies hängt offenbar mit der Bildung von Ionen gänzlich differenter Struktur bei Zufügung von Basen zusammen, auf die wir an anderer Stelle ausführlicher zurückkommen werden.

Die Elektrolytlösungen 5 und 6 liegen bereits im flachen Teil der Leitfähigkeitskurve, und daher ist es nicht zu verwundern, daß die Leuchtdichtekurven in diesen beiden Lösungen zusammenfallen.

Nach den beiden Diagrammen besteht eine ausgesprochene Abhängigkeit der Leuchtdichte und der Formierungszeit von der zugesetzten Menge Ammoniak. Die Abhängigkeit könnte auf verschiedene Weise verursacht sein:

1. Durch die Bildung andersgebauter Ionen, infolgedessen veränderte Adsorptionsverhältnisse an der Porenwand und dadurch Beeinflussung der Oberflächenleitung.

2. Durch den p_H der Lösung; dadurch direkte Beeinflussung der Struktur des Porengerüstes ($Al_2O_3 \ldots H_3BO_3$)[2]) in bezug auf Peptisierbarkeit, isoelektrische Eigenschaften.

3. Durch die Leitfähigkeit der Lösung, dadurch direkte Beeinflussung des Entladungsmechanismus in den Poren.

Auf alle diese Erscheinungen wird noch gesondert eingegangen werden. Es ist aber bemerkenswert, daß alle hier untersuchten Größen, das sind

1. die maximale Leuchtdichte (i),
2. die Zeit zur Erreichung der maximalen Formierspannung ($t_{V\,max}$),
3. die Zeit zur Erreichung des maximalen Leuchtens ($t_{i\,max}$)

entweder ein Maximum oder ein Minimum aufweisen (Fig. 4). Das Minimum an Leuchtdichte fällt also mit dem Maximum der Zeit zur Erreichung der maximalen Formierspannung und der davon abhängigen Zeit zur Erreichung der maximalen Leuchtdichte zusammen. Je geringer die maximale Leuchtdichte, desto vollkommener erfolgt die Bildung der Sperrschicht. Eine Sperrschicht ist um so vollkommener, je homogener sie ausgebildet ist und je weniger freie Porenfläche[3]) sie aufweist. Dieses kann man auch leicht wie folgt nachweisen:

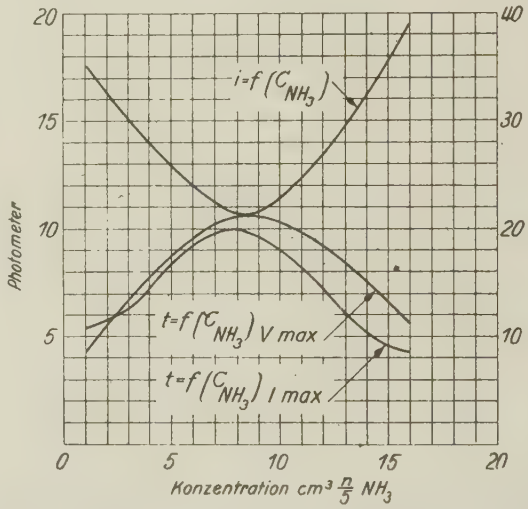


Fig. 4. Variation der Leuchtdichte, der Zeit zur Erreichung der maximalen Oxydationsspannung, der Zeit zur Erreichung der maximalen Leuchtdichte in Funktion der NH_3-Konzentration im Elektrolyten.

Formiert man Aluminiumfolien unter gleichen Umständen in bezug auf Temperatur, Zeit, Anfangsstromdichte, jedoch variablem p_H, so erhält man durch Messung des Reststromes ein Bild über die Dichte der Sperrschicht. Aus Fig. 5 ersehen wir nun, daß ein scharfes Minimum des Reststromes zwischen $p_H = 4{,}95$ und $p_H = 5{,}25$ liegt. Die ceteris paribus bei diesem p_H-Wert hergestellte Sperrschicht ist die porenärmste. Vergleichen wir nun die Ergebnisse

[2]) Siehe hierzu: Fritz Pavelka, Kolloid-Z. 84, 310 (1938).

[3]) Zu diesem Begriff siehe z. B.: W. J. Müller, Korros. u. Metallschutz 8, 253 (1932).

aus Fig. 5 mit Fig. 4 und Tabelle I, so sehen wir, daß das Leuchtstromminimum (= minimale Porenfläche) genau mit dem Minimum der Leuchtdichte zusammenfällt.

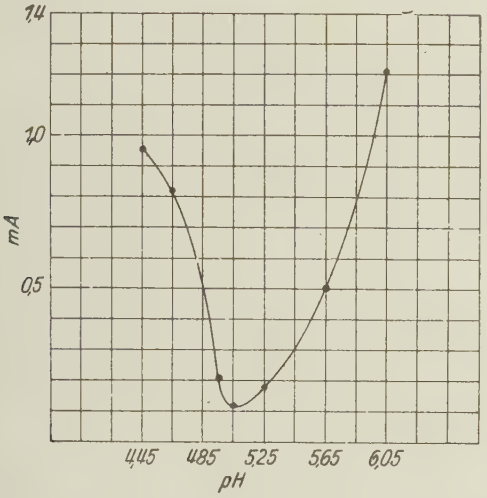


Fig. 5. Reststrommittelwerte in Funktion des p_H.

Wir haben durch die vorliegenden Versuche zeigen können, daß die Leuchterscheinung bei der anodischen Oxydation des Aluminiums in unverkennbarem Zusammenhang steht mit dem Basen(NH_3)-Gehalt der als Elektrolyt verwendeten Borsäurelösung. Wir wollen es vorläufig noch unentschieden lassen, ob wir den NH_3-Gehalt mit dem daraus direkt resultierenden p_H des Elektrolyten identifizieren sollen.

Jedenfalls scheint es klar zu sein, daß die Natur des Elektrolyten in hervorragendem Maße den Aufbau der Sperrschicht beeinflußt. Die Zeit zur Erreichung der maximalen Formierspannung und der quantitative Ablauf der Leuchterscheinung bei der anodischen Oxydation sind eine unmittelbare Folge der Struktur der sich bildenden Sperrschicht. In künftigen Veröffentlichungen wollen wir uns mit einigen Eigenschaften des Aluminiumoxydhydrates beschäftigen, um die hier festgestellten Erscheinungen von anderer Seite her beleuchten zu können.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Messungen einiger für die anodische Oxydation des Aluminiums charakteristischer Größen mitgeteilt.

2. In einem Borsäure-Ammoniak-Elektrolyten zeigt die maximale Leuchtdichte ein Minimum bei $\frac{8}{5000}$ Äquivalenten NH_3 im Liter.

3. Die Zeit zur Erreichung der maximalen Leuchtdichte und die Zeit zur Erreichung der maximalen Formierungsspannung zeigen bei derselben Konzentration ein Maximum.

4. Die freie Porenfläche zeigt bei derselben Konzentration ein Minimum.

5. Für den Ablauf der beschriebenen Erscheinungen können verantwortlich gemacht werden:

a) Oberflächenleitungserscheinungen in Folge Bildung und Adsorption verschieden gearteter Ionen in den Poren,
b) der p_H der Lösung durch Beeinflussung des Aufbaues des Porengerüstes,
c) die Leitfähigkeit der Lösung durch Beeinflussung des Entladungsmechanismus in den Poren.

Auf diese Fragen wird später eingehend zurückgekommen.

Über die Raumerfüllung von Pulverdispersoiden im begrenzten Raum, I.

Von Karl A. G. Meyer (Husum). (Eingegangen am 11. Januar 1944)

Bei Betrachtungen über Kugelpackungen scheint es hinsichtlich der Bestimmung von Schüttgewicht, Raumeinheitsgewicht und ähnlicher Begriffe angebracht, verschieden geformte Räume zu untersuchen. Unter Berücksichtigung mehrerer Packungsarten sollen die bei kleiner werdenden Kugeln sich ergebenden Grenzwerte der Raumerfüllung bzw. des Zwischenraumvolumens berechnet werden. Die Kugel ist einmal die zur Berechnung einfachste Gestalt, zum anderen lassen sich andersgestaltete Körper als Kugeln gleichen Volumens ausdrücken, wobei die sich ergebenden Unterschiede durch einen Formfaktor zu berücksichtigen wären. Die Kenntnis der Raumerfüllungszahlen für die wichtigsten Größenbereiche der Pulverdispersoide ist für Untersuchungsmethoden, Lagerungsverhältnisse und ähnliches von Bedeutung. Über frühere Arbeiten auf diesem Gebiet (Kugelpackungen, Filtergeometrie usw.) siehe Schrifttumsverzeichnis.

Zur Vereinfachung der Berechnungen sind diese für gleich große Kugeln durchgeführt, jedoch lassen sich auch für Korngrößenverteilungen Berechnungen durchführen. Ausgegangen wurde von einem Packungsraum von 1 cdm = 1000 ccm. Dieser kann würfelförmig, prismatisch, pyramidisch u. a. sein, wie es in der Praxis vorkommenden Formen entspricht (Behälter u. a.). Die angenommenen Packungsarten sind regelmäßig.

Dies entspricht nicht den experimentell und praktisch gefundenen Tatsachen, da Zufälligkeiten der Anordnung durch Reibung, Hohlraumbildung auftreten. Immerhin geben die unter den angenommenen Vereinfachungen gefundenen Werte einigen Aufschluß.

Bezeichnungen:

Packungsraum . . . . . 1 cdm = 1000 ccm
Radius der Kugeln . . . r cm
Kugelzahl . . . . . n
Kugelzahl in der Grundschicht . . . . . n_G
Zahl der Kugelschichten n_S
Kugelvolumen . . . . . $v_K = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ ccm
Volumen . . . . . $V = n \cdot v_K$ ccm
Zwischenraumvolumen . $Z = (1000 - V) : 10$ Proz.
Raumerfüllung . . . . . $R = \frac{V}{10}$ Proz.

1. Packungsraum würfelförmig.

a) Die Kugeln der zweiten Schicht liegen senkrecht über den Kugeln der ersten Schicht.

Die Kugelzahl beträgt $n = \left(\frac{10}{2r}\right)^3$, daraus $V = 125 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi = \text{konst.}$

Tabelle I.

r	n	V	Z	R
1,0	125	523,60	47,64	52,36
0,5	1000	523,60	47,64	52,36
.	.	.	.	.
0	∞	523,60	47,64	52,36

Bei dieser in Praxis nicht wahrscheinlichen Packung ist die Raumerfüllung unabhängig von der Kugelgröße.

b) Die Kugeln der zweiten Schicht liegen in den Zwischenräumen von zwei Kugeln der ersten Schicht.

Der Abstand der Kugelschichten beträgt $d = 1{,}732 \cdot r$

$$n_S = (10 - r) : d = \frac{5{,}7734}{r} - 0{,}5773.$$

Unter Vernachlässigung der Restschicht werden die Werte für n_S bei 0,577 nach oben bzw. unten abgerundet. Je nachdem ob n_S gerade oder ungerade ist, ergibt sich

$$n_g = \frac{25}{r^2} \cdot n_S - \frac{2{,}5}{r} \cdot n_S$$

$$n_u = \frac{25}{r^2} \cdot n_S - \frac{2{,}5}{r} \cdot (n_S - 1).$$

Daraus ergibt sich

$V_g = v_K \cdot n_g = 104{,}72 \cdot r \cdot n_{Sa} - 10{,}47 \cdot r^2 \cdot n_{Sa}$
$V_u = v_K \cdot n_u = 104{,}72 \cdot r \cdot n_{Sa} - 10{,}47 \cdot r^2 (n_{Sa} - 1).$

Tabelle II.

r cm	n_{Sa}	V	Z	R
1,0	5	481,72	51,82	48,17
0,5	11	549,78	45,02	54,98
0,1	57	591,04	40,90	59,10
0,05	115	599,17	40,08	59,92
0,01	577	603,64	39,64	60,36
0,005	1154	604,08	39,59	60,41
0,001	5773	604,48	39,55	60,45
.	.	.	.	.
0	∞	604,59	39,54	60,46

Es ergibt sich für V eine Abhängigkeit vom Kugelradius; mit kleiner werdendem Radius nähert sich V und damit Z einem Grenzwert.

$$V_{Grenze} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 25 \cdot 5{,}773 = 604{,}59.$$

c) Die Kugeln der zweiten Schicht liegen in den Zwischenräumen von je vier Kugeln der ersten Schicht.

Der Abstand der Kugelschichten beträgt $d = 1{,}414 \cdot r$

$$n_S = (10 - r) : 1{,}414 \cdot r = \frac{7{,}071}{r} - 0{,}7071.$$

Unter Vernachlässigung der Restschicht werden die Werte für n_S bei 0,7071 nach oben bzw. unten abgerundet. Je nachdem ob n_S gerade oder ungerade ist, ergibt sich

$$n_g = \frac{25}{r^2} \cdot n_S - \frac{5}{r} \cdot n_S + \frac{1}{2} \cdot n_S$$

$$n_u = \frac{25}{r^2} \cdot n_S - \frac{5}{r} \cdot (n_S - 1) + \frac{1}{2} \cdot (n_S - 1).$$

Daraus ergibt sich:

$V_g = 104{,}72 \cdot r \cdot n_{Sa} - 20{,}94 \cdot r^2 \cdot n_{Sa} + 2{,}09 \cdot r^3 \cdot n_{Sa}$
$V_u = 104{,}72 \cdot r \cdot n_{Sa} - 20{,}94 \cdot r^2 \cdot (n_{Sa} - 1) + 2{,}09 \cdot r^3 \cdot (n_{Sa} - 1)$

$$V_{Grenze} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 25 \cdot 0{,}7071 = 740{,}42.$$

Tabelle III.

r	n_{Sa}	V	Z	R
1,0	6	515,22	48,48	51,52
0,5	13	653,33	34,67	65,33
0,1	70	718,53	28,15	71,85
0,05	140	725,75	27,43	72,59
0,01	706	737,85	26,22	73,79
0,005	1413	739,12	26,09	73,91
0,001	7070	740,37	25,96	74,04
.	.	.	.	.
0	∞	740,42	25,96	74,04

Diese Kugelpackung ergibt von den angeführten einfachen Packungsarten die größte Raumerfüllung.

2. Packungsraum prismatisch (sechsseitig):

a) Die Kugeln der Schichten liegen senkrecht übereinander. Zur Durchführung der Rechnung wurden folgende Annahmen gemacht: die Seitenlänge des Prismas beträgt

$$s = 6 - r + \frac{r}{\cos 30^0}$$
$$= 6 - 0{,}845 \cdot r.$$

Dadurch wird die Zahl der Kugeln an der Kante

$$a = \frac{6 - 0{,}845 \cdot r}{2 \cdot r} + \frac{1}{2} = \frac{3}{r} + 0{,}0775 \sim \frac{3}{r}.$$

Aus a erhält man durch Summenbildung die Zahl der Kugeln in der Grundschicht

$$n_G = 1 + \frac{6 \cdot a^2 - 6a}{2} = \frac{27}{r^2} - \frac{9}{r} + 1.$$

Die Höhe des Prismas ist veränderlich mit s unter Beibehaltung des Packungsraumes von 1000 ccm.

$$h = \frac{1000 \cdot 2}{3 \cdot \sqrt{3} \cdot s^2}.$$

Die Zahl der Kugelschichten beträgt

$$n_s = \frac{h}{2 \cdot r} \text{ (unter Vernachlässigung der Bruchzahlen)}$$

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot n_G \cdot n_{Sa}$$
$$= 113{,}10 \cdot r \cdot n_{Sa} - 37{,}68 \cdot r^2 \cdot n_{Sa} + 4{,}18 \cdot r^3 \cdot n_{Sa}.$$

Für die Grenze ergibt sich

$$V_{Grenze} = \frac{4 \cdot \pi \cdot 1000 \cdot 27}{3 \cdot 3 \cdot \sqrt{3} \cdot 36} = 604{,}56.$$

Tabelle IV.

r	n_G	n_{Sa}	V	Z	R
1,0	19	7	557,11	44,29	55,71
0,5	91	12	571,77	42,82	57,18
0,1	2611	54	590,60	40,94	59,06
0,05	10621	108	600,60	39,94	60,06
0,01	269101	535	603,04	39,70	60,30
0,005	1078201	1070	604,06	39,59	60,41
0,001	26991001	5346	604,43	39,56	60,44
.	.	.	.	.	.
0	∞	∞	604,56	39,54	60,46

b) Die Kugeln der zweiten Schicht liegen in den Zwischenräumen je dreier Kugeln der ersten Schicht.

Der Abstand der Kugelschichten beträgt

$$d = 2 \cdot r \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$n_S = \frac{h - r}{2 \cdot r \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}} \text{ (abrunden bei 0,62).}$$

Es bleiben wie unter a) s, a, n_G. Die Zwischenschichten (für gerade nS-Werte) enthalten:

$$n_{G'} = 1 + \frac{6 \cdot a^2 - 6a}{2} - (3a - 2) = \frac{27}{r^2} - \frac{18}{r} + 3$$

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \left(\frac{n_{Sa}}{2} \cdot n_G + \frac{n_{Sa}}{2} \cdot n_{G'} \right)$$
$$= 113{,}10 \cdot 2 \cdot n_{Sa} - 56{,}5 \cdot r^2 \cdot n_{Sa} + 8{,}36 \cdot r^3 \cdot n_{Sa}$$

$$V_{Grenze} = \frac{4 \cdot \pi \cdot 2000 \cdot 27}{9 \cdot 2 \cdot 36} = 740{,}47.$$

Tabelle V.

r	$n_{G'}$	n_{Sa}	V	Z	R
1,0	12	8	519,41	48,06	51,94
0,5	75	15	608,43	39,16	60,84
0,1	2523	67	715,20	28,48	71,52
0,55	10443	132	727,93	27,21	72,79
0,01	268203	656	736,65	26,33	73,67
0,005	1076403	1307	737,24	26,28	73,72
0,001	26982003	6532	738,40	26,16	73,84
.	.	.	.	.	.
0	∞	∞	740,47	25,95	74,05

3. Packungsraum pyramidisch (quadratisch).

Winkel an der Spitze unter der Diagonalen $= 90^0$.

$$h = \sqrt[3]{1500} = 11{,}45$$

$$n_S = \frac{h - \sqrt{2} \cdot r}{\sqrt{2} \cdot r} = \frac{8{,}094}{r} - 1 \text{ (abrunden bei 0,707).}$$

Die Zahl der Kugeln ergibt sich aus der Summe der n_S ersten Quadrate zu

$$n = \frac{n_{Sa} \cdot (n_{Sa} + 1)(2\, n_{Sa} + 1)}{6}$$

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot n$$

$$V_{Grenze} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \frac{2\, n_S}{6} = 740{,}47.$$

Tabelle VI.

r	n_{Sa}	V	Z	R
1,0	7	556,21	44,38	55,62
0,5	15	644,74	35,53	64,47
0,1	80	725,80	27,42	72,58
0,05	161	730,70	26,93	73,07
0,01	808	738,60	26,14	73,86
0,005	1618	739,43	26,06	73,94
0,001	8093	740,25	25,97	74,03
.	.	.	.	.
0	∞	740,47	25,95	74,05

Ergebnis.

Die angeführten Beispiele begrenzter Räume zeigen mit Ausnahme der losesten Packung 1 a) eine Abhängigkeit der Raumerfüllung und damit des Zwischenraumvolumens von der Kugelgröße. Die Figur zeigt den Verlauf der berechneten R- und Z-Kurven im Bereich von $r = 1$ cm bis 0,1 mm (für einen Packungsraum von 1000 ccm). Unterhalb 0,1 mm haben die Kurven die Grenz-

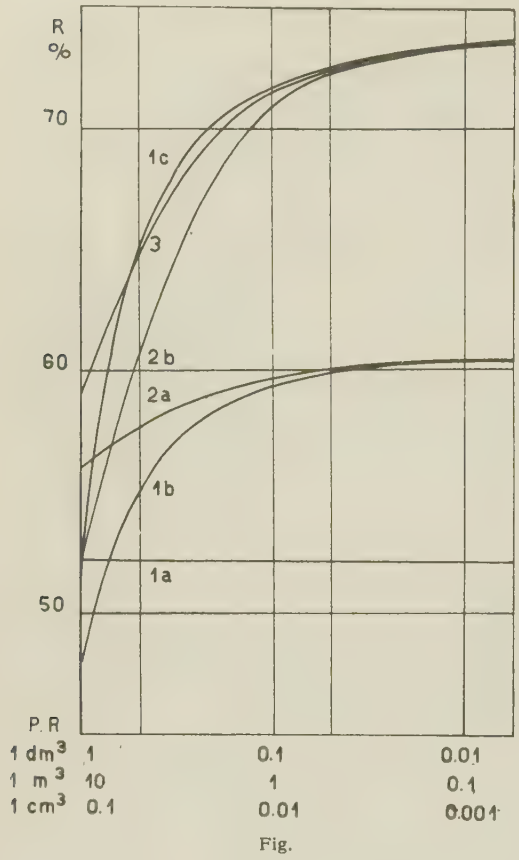


Fig.

werte nahezu erreicht. Die Bedeutung der Kurvenstücke im abgebildeten Bereich liegt darin, daß ihr Verlauf auch für größere bzw. kleinere Packungsräume gilt (siehe die Vergleichsmaßstäbe der Figur). Während bei Packungsräumen größer 1 cbm und Kugelradien kleiner 0,1 cm die Werte für R und Z als konstant anzusehen sind, ist bei kleinen Räumen der Bereich der Abhängigkeit bis 10 μ herunter zu beachten. Diese Änderung des Zwischenraumvolumens wurde bereits von Slichter (1) erwähnt, ohne daß ihr eine Bedeutung zugemessen wird. Sie spielt eine Rolle bei Filterberechnungen, Sinterprozessen u. ä.

Zusammenfassung.

Aus theoretischen Berechnungen unter vereinfachten Bedingungen zeigt sich im begrenzten Raum eine Abhängigkeit des Zwischenraumvolumens von der Größe der angenommenen Kugeln. Mit abnehmendem Kugelradius strebt die Raumerfüllung bzw. das Zwischenraumvolumen einem Grenzwert zu. Dieser ist von der Packungsart abhängig.

Schrifttum.

1. Ch. Slichter, Ann. Rep. U. S. Geol. Surv. **19**, II, 295 (1897/98).
2. L. Darapsky, Z. math. Phys. **60**, 170 (1912).
3. L. Burmester, Z. angew. Math. Mechan. **4**, 33 (1924).
4. W. O. Smith, P. Foote und P. Busang, Physic. Rev. **34**, 1271 (1929).
5. A. H. M. Andreasen und J. Andersen, Kolloid-Z. **50**, 217 (1930).
6. E. Broch, Z. Physik **78**, 257 (1932).
7. H. Heesch und F. Laves, Z. Krist. **85**, 443 (1933).
8. L. Pauling und M. Huggins, Z. Krist. **87**, 205 (1934).
9. A. H. M. Andreasen, Die Feinheit fester Stoffe und ihre technologische Bedeutung (Berlin 1939), 10.

Über die Raumerfüllung von Pulverdispersoiden im begrenzten Raum, II.

Von Karl A. G. Meyer (Husum). (Eingegangen am 7. Februar 1944)

In der voranstehenden Berechnung der Raumerfüllung von Kugelpackungen[1]) konnte gezeigt werden, daß bei kleiner werdendem Radius der angenommenen Kugeln die Raumerfüllung bzw. das Zwischenraumvolumen konstanten Werten zustreben. Diese sind von der Packungsart abhängig und werden je nach Größe des Pakkungsraumes von einem bestimmten Kugelradius an erreicht. Es folgt nun nach einer Berechnung der Werte des zylindrischen Raumes eine Nachprüfung der Werte mit Hilfe einiger Kugelgrößen.

4. Packungsraum zylindrisch.

a) Die Kugeln der zweiten Schicht liegen in den Zwischenräumen je zweier Kugeln der ersten Schicht usw.

Die Zahl der Kugeln in den einzelnen Schichten gibt bei Annahme einer sechseckigen Kernanordnung und konzentrischer Kreise

$$n_{G_r} = 1 + 6 + \frac{2 \cdot 4r \cdot \pi}{2r} + \frac{2 \cdot 6r \cdot \pi}{2r} + \ldots + \frac{2(\varrho - r) \cdot \pi}{2r}$$

$$= 1 + 6 + 4\pi + 6\pi + \ldots + \left(\frac{\varrho}{r} - 1\right)\pi$$

$$= 7 + \frac{\left(4\pi + \left(\frac{\varrho}{r} - 1\right) \cdot \pi\right)\left(\frac{\varrho}{r} - 3\right)}{4}$$

$$= 7 + \frac{\pi}{4}\left(\frac{\varrho}{r} + 3\right)\left(\frac{\varrho}{r} - 3\right)$$

$$= \frac{28 + \pi\left(\frac{\varrho^2}{r^2} - 9\right)}{4} \sim \frac{1}{4}\left(-\frac{2}{7} + \left(\frac{\varrho}{r}\right)^2 \cdot \pi\right)$$

$$\sim \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\varrho^2}{r^2}.$$

[1]) Kolloid-Z. **106**, 209 (1944).

Das Volumen berechnet sich zu

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot n_G \cdot n_S$$

$$= \frac{1}{3} \cdot \pi^2 \cdot r \cdot \varrho^2 \cdot n_S.$$

Für einen P. R. von 1000 cm³ und einem Zylinderradius von $\varrho = \frac{10}{\sqrt{\pi}}$ ergibt sich die Höhe $h = 10$ cm.

Daraus für

$$n_S = \frac{10 - r}{1{,}732 \cdot r} = \frac{5{,}77}{r} - 0{,}577$$

$$V_a = \frac{\pi}{3} \cdot 100 \cdot r \cdot n_S = 104{,}72 \cdot r \cdot n_S$$

$$= 604{,}59 - 60{,}46 \cdot r.$$

b) Unter Annahme der Möglichkeit, die Kreise in derselben konzentrischen Anordnung in den Zwischenräumen je dreier Kugeln lagern zu können, d. h. einem Abstand der Kugelschichten von $d = 1{,}414 \cdot r$, ergibt sich für

$$n_S = \frac{10 - r}{1{,}414 \cdot r} = \frac{7{,}07}{r} - 0{,}707$$

$$V_b = 104{,}72 \cdot r \cdot n_S = 740{,}72 - 74{,}04 \cdot r.$$

Die Grenzwerte ergeben sich aus den Formeln zu 604,59 bzw. 740,42.

Tabelle VII.

r	V_a	R_a	V_b	R_b	Z_a	Z_b
1,0	544,13	54,41	666,38	66,64	45,59	33,63
0,5	574,36	57,44	703,40	70,34	42,56	29,64
0,1	598,54	59,85	733,02	73,30	40,15	26,70
0,05	601,56	60,16	736,72	73,67	39,84	26,33
0,01	603,49	60,35	739,72	73,97	39,65	26,03
0,005	604,29	60,43	740,05	74,01	39,57	25,99
0,001	604,53	60,45	740,35	74,04	39,55	25,96
0	604,59	60,46	740,42	74,04	39,54	25,96

Prüfung der Werte.

Zu 1. Bestimmung von R im würfelförmigen Packungsraum. Kantenlänge $a = 6{,}32$ cm.

Tabelle VIII.

r	n	PR	$\sqrt[3]{PR}$	R	Z
$0{,}317_5$	383	88,0	4,4	58,4	41,6
	385	89,5	4,5	57,6	42,4
$0{,}198_4$	780	41,6	3,5	61,3	38,7
	783	40,9	3,4	62,6	37,4
$0{,}104_3$	13 745	100,0	4,6	65,3	34,7
	12 745	98,6	4,6	66,2	33,8

Zu 4. Bestimmung von n_G im zylindrischen Raum nach der Formel

$$n_G = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\varrho^2}{r^2} \text{ für } \varrho = 2{,}18 \text{ cm}.$$

Tabelle IX.

r	n_G ber.	n_G gef.
0,317	37,5	38 / 38
0,277	48,8	49 / 48
0,198	96	97 / 98
0,104	345	356 / 353

Bestimmung von R im zylindrischen Packungsraum. Zylinderradius $\varrho = 2{,}18_5$ cm.

Tabelle X.

r	n	PR	$\sqrt[3]{PR}$	R	Z
$0{,}317_5$	434	96,7	4,6	60,2	39,8
	432	94,4	4,5	61,2	38,8
$0{,}198_4$	868	46,0	3,6	61,7	38,3
	864	45,1	3,6	62,6	37,4
$0{,}104_3$	13 745	96,0	4,6	68,0	32,0
	13 745	94,6	4,5	69,5	30,5

(Die Bestimmung der Werte erfolgte durch Einfüllen der Kugeln in die Meßgefäße und Erzielung einer ebenen Oberfläche durch Herausnehmen überstehender Kugeln.)

Ergebnis

Die Werte für würfelförmigen Packungsraum 1 zeigen geringere Zunahme als die theore-

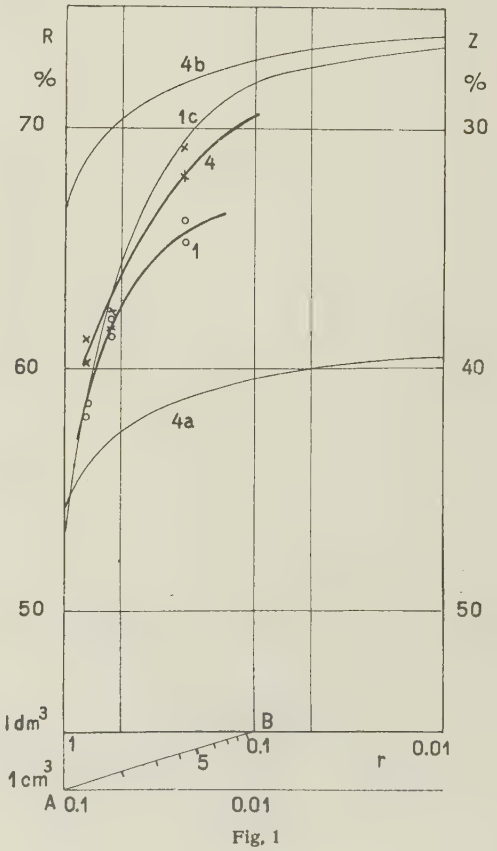


Fig. 1

tischen der Kurve 1 *c*, d. h. die ideale Packung wird in diesem Bereich des *PR* und der Radien nicht erreicht. Immerhin zeigt sich deutlich die größere Wahrscheinlichkeit der Lagerung 1 *c* (siehe Fig. 1).

Beim zylindrischen *PR* 4 werden die theoretischen Werte der Kuve 4 *b* anfänglich nicht erreicht. Die Bestimmung von n_G zeigt Übereinstimmung mit den berechneten Werten der Formel. Die Ursache für die Abweichung der *R*-Werte liegt daher in dem Vorherrschen der Pakkungsart a) bei größeren Radien. Mit kleiner werdendem Kugelradius nähert sich die gefundene Kurve der theoretischen für 4 *b*. Nach Angaben von P. H. Prausnitz über unveröffentlichte Versuche[2]) ergeben sich bei den Körnungen *G* 1—*G* 4 der Jenaer Glasfilter Zwischenraumvolumen von im Mittel 28 Proz. Diese $R = 72$ Proz. entsprechenden Werte könnten als Bestätigung für die Richtigkeit der oben angegebenen Werte und des Kurvenverlaufs gelten.

Bezüglich der Anwendung der Kurven sei nachgeholt: Bei *PR*, die von 1 cm³ bzw. 1 dm³ usw. abweichen, erfolgt die Ermittlung der Kurvenpunkte durch Abtragen von der Hilfslinie *A*—*B* aus, deren Werte die $\sqrt[3]{PR}$ darstellen. Legt man in dem zugehörigen Punkt die Radienskala an, so ergibt sich der gesuchte Kurvenpunkt.

[2]) Kolloid-Z. **104**, 251 (1943).

Zusammenfassung.

Die angeführten theoretischen Berechnungen werden durch Versuche über die Raumerfüllung von Kugelpackungen im begrenzten Raum bei kleiner werdenden Kugelradien geprüft.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Arbeiten über Pulverdispersoide 1939—1943.

Von Karl A. G. Meyer (Husum). (Eingegangen am 22. Januar 1944)

Es war eine der letzten Arbeiten des Lehrers der Kolloidchemie, Wo. Ostwald, gewesen, die Pulverdispersoide als gesondertes Gebiet zu betrachten[1]). Während früher der Übergang vom festen Zustand zum Bereich der Aerodispersoide, den Stauben, je nach vorliegendem Fall dem einen oder anderen zugeordnet wurde, läßt sich bei näherer Betrachtung die gesonderte Behandlung der Pulverdispersoide als notwendig verstehen.

Die Mengen der jährlich in Pulverform verarbeiteten Stoffe der chemischen und verwandten Industrien betragen über 50 Millionen Tonnen. Der für die Herstellung notwendige Energieaufwand, sowie die Nebenprozesse stellen energiewirtschaftlich bedeutende Faktoren dar. Haben sich bisher vorwiegend Techniker mit Zerkleinerungsverfahren beschäftigt, so zeigt sich, daß auch Chemiker und Physiker umfangreiche Aufgabengebiete vorfinden. Durch nähere Betrachtung der Übergänge: Fester Stoff — Pulverdispersoid — Staub, ergeben sich eine ganze Reihe von Fragen. Während der Übergang: Fester Stoff — Pulver die Probleme der Zerkleinerungsmaschinen, der Zerteilung, ihres Energieaufwandes bringt, erfordert die Kennzeichnung des Pulverzustandes eine Reihe spezieller Untersuchungsmethoden. Hierher gehören Bestimmungen von Korngröße und Kornform nach verschiedenen Verfahren, da die Größe die wichtigste Eigenschaft des Stoffes geworden ist. Von ihr hängen die für die Verwendung notwendigen Voraussetzungen ab, teils als handelsgesetzliche Vorschriften (z. B. Zementfeinheit), teils auf Grund der weiteren Reaktionsbedingungen (u. a. in der Pulvermetallurgie). Der Übergang: Pulverdispersoid — Staub ist gekennzeichnet durch das Vorwiegen einer der beiden vorliegenden Phasen: fest-gasförmig. Im Übergang verhalten sich die Phasengemische ähnlich einer Flüssigkeit, um beim Vorherrschen der gasförmigen Phase in ein Aerodispersoid, Staub, überzugehen. So wenig wie der Übergang in den kolloiden Zustand durch eine Grenze festgelegt ist, so wenig läßt sich die Grenze zwischen Pulver und Staub exakt ziehen. Aber gerade daraus ergeben sich mannigfaltige Aufgaben. Untersuchungen über den Fließ- und Lagerzustand der Pulver, der Förderung pulverförmiger Güter mittels Gasen und der Gefahren bei der Bildung explosibler Gemische u. ä. ergeben sich beim Übergang in das Gebiet des Staubes.

Ein Teil der Arbeiten über Pulverdispersoide ist in den regelmäßig erschienenen Sammelreferaten über Aerosole[2]) zu finden. Da die Fragen über Pulverdispersoide von den verschiedensten Richtungen der Wissenschaft und Technik bearbeitet werden, ist eine vollständige Wiedergabe aller erschienenen Arbeiten in diesem Rahmen nicht möglich. Es bringen aber die meisten der angeführten Aufsätze die Literatur ihres Spezialgebietes, so daß die vorliegende Zusammenstellung immerhin einigen Überblick gibt. Die Arbeiten sind nach folgender Einteilung referiert:

I. Darstellung,
II. Untersuchung,
III. Verhalten,
IV. Anwendung.

Das Schrifttumsverzeichnis bringt zu den heute schwer zugänglichen ausländischen Arbeiten eine Referatangabe (Zentralblatt, Staub, Chemische Fabrik u. a.). Es umfaßt Arbeiten der Jahre 1939—1943, sowie einige früherer Jahre.

I. Darstellung.

Der überwiegende Teil der in Pulverform zu gewinnenden Stoffe wird mittels Zerkleinerung ge-

[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **104**, 137 (1943).

[2]) W. L. H. Moll, Neuere Arbeiten über Aerosole 1934—1936, Kolloid-Z. **81**, 225 (1937). — Karl A. G. Meyer, Neue Arbeiten über Aerosole 1937—1938, Kolloid-Z. **88**, 348 (1939); Neue Arbeiten über Aerosole 1939—1940, Kolloid-Z. **96**, 358 (1941); Neue Arbeiten über Aerosole 1941—1942, Kolloid-Z. **105**, 71, 160 (1943).

wonnen. Die hierfür erforderlichen Maschinen sind den wechselnden Anforderungen angepaßt und lassen sich einteilen in Grob-, Fein- und Kolloid-Mühlen. Neben der Untersuchung des Zerkleinerungsvorganges (2, 7, 11, 16, 21, 80) beschäftigen sich die Arbeiten (8, 13—15, 19, 21) mit der Eignung und Leistung verschiedener Mühlenarten. Neue Mühlenarten wurden nicht entwickelt, wohl aber Verbesserungen durchgeführt, die Drehzahl, Kugelfüllung, Trennung des Feingutes u. ä. betreffen. Bei einem jährlichen Energieaufwand von über 100 Mia. kWh lohnt sich die kleinste Verbesserung. Speziell über die Entwicklung der Schwingmühle berichten (4, 12). Die Schwingmühle eignet sich bei Fassungsvermögen bis zu 500 Lit. und gutem Nutzeffekt für viele Zwecke der Feinmahlung (79). Die Entwicklung ist noch nicht abgeschlossen. Die Vorgänge beim Trocknen fester Stoffe und Pulver untersuchen (17, 87, 92); die Vereinigung mit dem Mahlprozeß behandelt (10). Die Mahltrocknung bürgert sich besonders in der Zementindustrie, bei der Herstellung von Kohlenstaub u. ä. ein. Die Trennung der Korngrößen durch Sieben und Sichten behandeln (1, 5, 18, 32, 59). Als Fördermittel wird Druckluft benutzt, welche durch Auflockerung der Pulvermassen diese in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand versetzt; geeignet für trockenes Gut. Grundlagen hierzu geben Untersuchungen über Lagerungs- und Fließverhältnisse (55, 70, 74, 78, 81, 93). Es ist auch möglich, aus dem aerodispersen Zustand zu Pulvern zu gelangen. Die auf diese Weise gewonnenen Produkte können sich durch Gleichteiligkeit und besondere Eigenschaften (Oberflächenaktivität) auszeichnen.

II. Untersuchung.

Der Hauptanteil der hierher fallenden Arbeiten befaßt sich mit der Bestimmung der Korngröße. Das Bestreben nach weitgehender Feinheit ist in manchen Industriezweigen groß, sei es zur Erzielung besonderer Feinheit (21, 22) oder guten Gleichkornes. Mit den Bestimmungsverfahren der Korngröße befassen sich (20, 40, 57, 67), speziell an Zementen (41, 48). Die Siebanalyse ist trotz der Normung (32) noch verschieden zu handhaben (21, 37, 51). Die dabei erhaltenen Ergebnisse vergleichen (59, 65). Die Feinheitsprüfung durch Windsichtung (47, 49) ist für feinere Anteile anwendbar und hat Beziehungen zu Arbeiten über Fallgeschwindigkeit (46, 50, 60, 81). Die verschiedenen Verfahren dienen der Aufstellung von Kennlinien bzw. Feinheitscharakteristiken (21, 28, 39, 42, 58, 62, 64). Der Bestimmung der Kornform neben der Korngröße feinster Anteile dient das Elektronenmikroskop (24, 25, 35, 36). Die Kenntnis der Kornform ist notwendig zur Beurteilung der Raumerfüllung, der Oberfläche des Mahlgutes, für die Vergleichbarkeit von Siebergebnissen (30, 68, 71), ferner für die Anforderungen des Verwendungszweckes (34, 52, 53, 54). Bestimmungen der Raumzahl (56), des Raumgewichtes (38) und des spezifischen Gewichtes (27, 38) stehen in Zusammenhang mit Untersuchungen über Kugelpackungen (69). Die Kenntnis der spezifischen Oberfläche von Pulvern ist von Bedeutung, einmal zur Ermittlung des Wirkungsgrades von Mahlanlagen. Nach dem Zerkleinerungsgesetz von Rittinger ist die Oberflächenzunahme ein Maß für die geleistete Zerkleinerungsarbeit und erreichte Feinheit. Zum anderen ist die Größe und Beschaffenheit der Oberfläche für die weitere Verwendung von Wichtigkeit. Die Verfahren zur Bestimmung der Oberfläche sind verschieden und nicht unmittelbar vergleichbar. (26) stellt sie durch Absorption von Argon fest, (61) durch rechnerische bzw. graphische Ermittlung aus den Körnungskennlinien. Mit dem Stäubungsvermögen von Pulvern befassen sich (23, 29), letztere besonders in Hinblick auf Pflanzenschutzmittel.

III. Verhalten.

Die Korngröße des vorliegenden Pulvers als wesentliche Kennzeichnung ist auch maßgebend für das Verhalten bzw. die Eigenschaften des gesamten Stoffes. Über diese Zusammenhänge berichten (82, 83, 90, 91). Die Korngröße ist u. a. von Einfluß auf den Verlauf von Verbrennungen, z. B. von Kohlenstaub (70,97), wie denn auch im Zusammenwirken mit der Verteilung in der Gasphase als Ursache von Explosionen (72, 73, 75). Über das Verhalten von Metallpulvern beim Erhitzen berichten die Arbeiten über Pulvermetallurgie (Metallkeramik) (77, 84—86, 96), ferner (100, 103, 109—112, 114, 115). Über dieses Gebiet ist in den letzten Jahren mehrfach zusammenhängend berichtet.

Beziehungen zwischen der Härte, dem Raumgewicht und der Mahlbarkeit stellen (80, 95) auf. Die Erscheinung der Kornvergröberung beim Versuch durch lange Mahldauer eine große Endfeinung zu erreichen, geben Anlaß zu Untersuchungen über die günstigste Mahldauer (79), vor allem an der Schwingmühle. Dabei ergibt sich die Möglichkeit, durch dauernde Abtrennung des Feingutes zu Korngrößen von 2—4 μ zu gelangen. Für den Trocknungsprozeß, auch als Mahltrocknung sind einige Arbeiten durchgeführt (87, 92). Mittelbar auf Pulverdispersoide anwendbar sind Untersuchungen, die sich mit dem Druckverlust von Kugelschüttungen (89) befassen, sowie das Wärmeleitvermögen eines Kugelhaufwerks in ruhendem und strömendem Gas feststellen (88). Bei der Verwendung pulverförmiger Isolierstoffe sowie bei Betrachtungen der Lagerverhältnisse spielen letztere Untersuchungen ein Rolle.

IV. Anwendung.

Die Anwendung der Stoffe in Pulverform ist, wie eingangs erwähnt, in der gesamten chemischen und verwandten Industrie allgemein. Von den Mengen geben die jährlichen Erzeugungszahlen von Zement, Kalk, Gips, Düngemitteln, Kohlenstaub, Getreidemehl u. a. einen Begriff (98, 99, 106). Neuere Zahlenzusammenstellungen fehlen darüber leider. Wenn die eben genannten Stoffe in Pulverform als Endprodukte auftreten, so gibt es auch noch eine beträchtliche Zahl von Zwischenprodukten, die im feinzerteilten Zustand benötigt werden. Hierzu gehören Füllmaterialien für Kunststoffe (107), Bitumen (116), Beimengungen zu Heizölen (108) u. a. Oder sie sind wie bei der Pulvermetallurgie als Ausgangsstoff erforderlich. In allen Fällen sind die Eigenschaften der Pulverdispersoide wie Korngröße, Kornform (siehe II und III) von ausschlaggebender Bedeutung.

Zu einer Anzahl pulverförmiger Güter gelangt man durch die Wiedergewinnung aus Flugaschen und Flugstauben (101, 102, 104, 105). Hierbei gilt es, das aerokolloide System: Staub—Gas soweit zu verändern, daß der Feststoff überwiegt. Die hierher gehörenden Arbeiten sind in den unter Fußnote 2 erwähnten Sammelreferaten bzw. in den Referaten der Zeitschrift „Staub" angeführt.

Schrifttum.

1.

1. H. Altschuh, Der Windsichter, seine Arbeitsweise und Anwendung. Kali, verwandte Salze, Erdöl 35, 94 (1941).

2. A. H. M. Andreasen, B. Wesenberg und E. Jespersen, Zur Kenntnis des Zerkleinerungsvorganges. Kolloid-Z. **78**, 148 (1937).
3. A. H. M. Andreasen, Herstellung monodisperser Stoffe. Kolloid-Z. **104**, 181 (1943).
4. D. Bachmann, Die Entwicklung der Schwingmühle. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1940**, 43; Chem. Techn. **15**, 195 (1942).
5. K. Gösele, Wirbelsichter zur Herstellung verschiedener Kornfraktionen eines Pulvers. Z. Ver. Dtsch. Ing. **84**, 844 (1940).
6. J. A. Hedvall und A. Lundberg, Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung. Kolloid-Z. **104** 198 (1943).
7. F. Hönig, Grundgesetze der Zerkleinerung. VDI-Forschungsh. **378** (Berlin 1936).
8. — Mahlanlagen für die Stauberzeugung. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1938**, 75.
9. — Pneumatische Förderrinnen für staubförmiges Gut. Chem. Fabrik. **11**, 441 (1938).
10. E. Rammler, Ein Beitrag zur Theorie der Mahltrocknung. Zement **27**, 703 (1938).
11. A. Smekal, Über den Wirkungsgrad mechanischer Zerkleinerungsverfahren. Chem. Fabrik **10**, 503 (1937).
12. E. Steurer, Schwingmahlung von hochmolekularen Stoffen. Chem. Techn. **16**, 1 (1943).
13. E. Underwood, Mahlkörper und Mantelmühlen. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **30**, 905 (1938); Chem. Fabrik **12**, 34 (1939).
14. H. Vetter, Eine Klein-Laboratoriums-Kugelmühle. Fette und Seifen **47**, 424 (1940).
15. B. Waeser, Die Betriebseignung von Mahlanlagen. Chem. Apparatur **28**, 52 (1941).
14. — Fortschritte auf dem Gebiete der großtechnischen Betriebsapparaturen: 10. Zerkleinern. Chem. Fabrik **14**, 39 (1941).
17. — Fortschritte auf dem Gebiete der großtechnischen Betriebsapparaturen: 11. Trocknen. Chem. Fabrik **14**, 76 (1941).
18. — Fortschritte auf dem Gebiete der großtechnischen Betriebsapparaturen: 12. Sieben, Sichten, Scheiden, Zentrifugieren. Chem. Fabrik **14**, 156 (1941).
19. W. Withington, Mühlen und ihre Leistungen. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **30**, 897 (1938) (Chem. Fabrik **12**, 34 (1939).

II.

20. A. H. M. Andreasen, Beispiele der Verwendung der Pipettenmethode bei der Feinheitsbestimmung unter besonderer Berücksichtigung der Feinheitsuntersuchungen von Mineralfarben. Beih. VDCh **14**, 1 (1935).
21. — Die Feinheit von Stoffen und ihre technologische Bedeutung. VDI-Forschungsh. **399** (Berlin 1939)
22. — Unsere Wunsche hinsichtlich der Feinheit fester Stoffe. Tekn. Tidskr. **69**, 35 (1939) (C 39 II, 1541).
23. — N. Hofmann-Bang und N. Rasmussen, Über das Stäubungsvermögen der Stoffe. Kolloid-Z. **86**, 70 (1939), Kem. Maanedsbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. **20**, 46 (1939) (C 39 II, 2515).
24. M. v. Ardenne und K. Endell, Das Schmelzen der Klinkermineralien C_3A und C_4AF sowie der Fraktion $< 3\,\mu$ einiger Portlandzementklinker im Erhitzungsübermikroskop. Zement **31**, 313 (1942).
25. M. v. Ardenne, K. Endell und U. Hofmann, Untersuchung feinster Fraktionen von Bentoniten und Tonböden mit dem Elektronenmikroskop. Ber. Dtsch. keram. Ges. **21**, 209 (1940).
26. P. Askey und C. Feachem, Der Vergleich der spezifischen Oberflächen von feinst zerteilten festen Körpern. J. Soc. chem. Ind. **57**, 272 (1938) (C 39 II, 1647).
27. ASTM-Committee on Cement, Über die Bestimmung der Wichte von Zement. Concrete **1939**, 214 (Staub 20/2612).
28. S. Berg, Die Tauchwaagenmethode zur Bestimmung der Korngrößenverteilung. Kolloid-Beih. **53**, 149 (1941).
29. F. Borchers und E. May, Prüfung staubförmiger Pflanzenschutzmittel. Mitt. Biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. **50**, 5 (1935).
30. P. C. Carman, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern. J. Soc. chem. Ind. **58**, 1 (1939) (C 39 II, 1248).
31. W. Carey und C. Stairmand, Korngrößenanalyse durch photographische Sedimentationsmessung. Ind. Chemist chem. Manufacturer **14**, 141 (1938); Chem. Fabrik **11**, 477 (1938).
32. DIN, Trennung fester Stoffe durch Sieben, Din 7054; Trennung fester Stoffe durch Sichten, Din 7053 (Berlin 1941).
33. D. Doeglas und W. Smithuisen, Die Auswertung der Ergebnisse von Korngrößenanalysen. Geol. en Mijnbouw **3**, 273 (1941) (Staub 20/2593).
34. E. Dunn, M. Kushner und C. Baier, Einfluß von Korngröße und Kornform auf die Farbenkonsistenz. Farben-Ztg. **47**, 138 (1942).
35. W. Eitel, Elektronenmikroskopische Zementforschung. Zement **31**, 489 (1942).
36. — H. O. Müller und O. Radczewski, Übermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien. Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 165 (1939).
37. A. Gates, Die Auswertung von Siebanalysen. Engng. Min. J. **141**, 51 (1940) (C 41 I, 247).
38. — Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Raumgewichtes und der Porigkeit im Laboratorium Glashütte **73**, 100 (1943).
39. A. Giamone, Diagramm der Ermittlung der Korngrößenverteilung pulverförmiger Stoffe. Atti X. Congr. int. Chim. Roma **4**, 650 (1940) (C 41 I, 548).
40. F. Gille, Neue Aufschlämmungsmittel für Kornfeinheitsbestimmungen von Zementen und Hochofenschlacken. Tonind.-Ztg. **65**, 101 (1941).
41. — Über Kornfeinheitsmessungen an Hochofenschlacken und Zementen, besonders im Gebiet unter $10\,\mu$. Zement **29**, 316 (1942).
42. — Näherungsfunktionen von Kennlinien und Oberfläche des Mahlgutes. Zement **31**, 331 (1942).
43. H. W. Gonell, Über die Begriffsbestimmungen von Raumgewicht, Schüttgewicht usw. Chem. Fabrik **6**, 77 (1933).
44. — Normung chemischer Prüfungen auf dem Gebiet der anorganischen Baustoffe. Chem. Fabrik **10**, 469 (1937).
45. E. Gooden und C. Smith, Messung der mittleren Teilchendurchmesser von Pulvern. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **12**, 479 (1940) (C 41 I, 2832).
46. W. Gründer und M. Heller, Kennzeichnung des Feinstkornes von Ein- und Mehrstoff-

systemen durch Körnungs- und Fallgeschwindigkeitskennlinien. Metall u. Erz **34**, 25 (1937).
47. F. Guye, Bestimmung der Zementfeinheit mit Hilfe des Windsichters. Zement **30**, 145 f (1941).
48. G. Haegermann, Über die Größenordnung des Kleinstkornes von gemahlenen Portlandzementklinkern. Zement **31**, 441 (1942).
49. J. Heyd, Die Feinheitsprüfung windgesichteter Stoffe. Tonind.-Ztg. **61**, 1105 f (1937).
50. H. Heywood, Messung des Feinheitsgrades von gepulverten Stoffen. Engineering **146**, 492 (1938) (39 I, 2252).
51. J. Iitaka und R. Shiota, Eine Methode zur Ermittlung und Definierung von Pulvern. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**, 897 (1938) (C 39 I, 187).
52. C. Koenig, Eine Methode zur Klassifizierung von Teilchenformen. Brick Clay Rec. **91**, 314 (1937) (C 38 I, 1852).
53. R. Meldau, Die Form technischer Pulver, abhängig von der mechanischen Aufbereitung. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1936**, 1.
54. — Einführung in die Lehrschau staubförmiger Arbeitsgüter. Chem. Fabrik **10**, 188 (1937).
55. — und E. Stach, Feinbau von Staublagerungen unter besonderer Berücksichtigung des Kohlenstaubes. Berichte des Reichskohlenrates C 56 (Berlin 1933).
56. G. Oehm und Z. Blazek, Weitere Versuche mit der Raumzahl bei der Analyse von Drogenpulvern. Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **281**, 201 (1943).
57. O. Radczewski, Neue Verfahren zur Untersuchung der feinsten Anteile in Tonen und Zementen. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1939**, 172.
58. E. Rammler, Gesetzmäßigkeiten in der Kornverteilung zerkleinerter Stoffe. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1937**, 161.
59. — Kennziffern und Charakteristiken für Siebvorgänge und Siebgeräte. Chem. Apparatur **25**, 275 (1938).
60. — Kritische Betrachtungen zur Frage der Fallgeschwindigkeit und Körnungskennlinien von Flugstauben. Braunkohle **38**, 675 (1939).
61. — Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche des Mahlgutes. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1940**, 150.
62. P. S. Roller, Das Gesetz der Größenverteilung und statistische Beschreibung feinteiligen Materials. J. Franklin Inst. **223**, 609 (1937) (C 37 II, 1234).
63. — Eine Einteilung der Methoden der mechanischen Analyse feinzerteilter Materialien. Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **37**, 675 (1937).
64. — Statistische Analyse der Größenverteilung von feinverteilten Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der Verteilung von zwei Sorten und der Häufigkeitsverteilung. J. physic. Chem. **45**, 241 (1941) (C 43 II, 1114).
65. G. Rothfuchs, Vergleich von Siebergebnissen bei Verwendung verschiedener Siebsätze. Bitumen **9**, 88 (1939).
66. R. Schuhmann, Grundlagen der Zerkleinerung I. Größenverteilung und Oberflächenberechnung. Min. Technol. **4**, 1189 (1940) (C 40 II, 2515).
67. E. Szinger und L. Weil, Eine Apparatur zur Ermittlung des Kornaufbaus pulverförmiger Substanzen. Tonind.-Ztg. **61**, 565 (1937).
68. G. Schmidt, Oberfläche staubförmiger Stoffe. Z. physik. Chem., Abt. A **171**, 289 (1935).
69. R. Straubel, Zur Geometrie der Kugelpackungen I. Kolloid-Z. **104**, 169 (1943); II. Kolloid-Z. **105**, 227 (1943).
70. T. Widell, Zur Berechnung der Fallgeschwindigkeit von Staubteilchen. Z. Ver. Dtsch. Ing. **80**, 1497 (1936).
71. K. Würzner, Spezifische Oberfläche. Zement **30**, 712 (1941).

III.

72. S. C. Blacktin, Explosionsgefahren bei gepulverten Metallen. Metal Ind., London **60**, 416 (1942) (C 43 I, 550).
73. — Selbstverschuldete Staubexplosionen. Direkte und indirekte Ursachen. Chem. Age **47**, 53 (1942) (C 43 I, 550).
74. O. Brandt, Über einige grundlegende Gesichtspunkte zur Erkenntnis des Fließ- und Lagerzustandes von Stauben. Kolloid-Z. **85**, 24 (1938).
75. N. Brauer, Über Zinkstaubexplosionen. Chemiker-Ztg. **64**, 289 (1940).
76. B. Gross, Wirbelung und Verbrennung bei Kohlenstaubfeuerungen. Combustion (New York) **12**, 49 (1940) (Staub 20/2627).
77. K. Endell und M. v. Ardenne, Veranschaulichung des Sinterns und Schmelzens von keramischen Rohstoffen, Glasgemengen, Schlakken und Kohlenaschen im Erhitzungsübermikroskop. Kolloid-Z. **104**, 223 (1943).
78. T. Garve, Entmischung gekörnter Stoffe in Vorratsbehältern. Tonind.-Ztg. **60**, 1043 (1936).
79. W. Gründer, Grenzen der Mahlbarkeit von Steinkohle in Schwingmühlen. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1941**, 19.
80. — Bestimmung der Mahlbarkeit von Stoffen. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1938**, 17.
81. W. Gumz, Über die Fallgeschwindigkeit von Kugeln unter besonderer Berücksichtigung des für die Staubtechnik wichtigen Bereiches. Feuerungstechn. **26**, 253 (1938).
82. C. Harman und F. Fraulini, Abhängigkeit der Eigenschaften von Kaolin von der Korngröße. J. Amer. ceram. Soc. **23**, 252 (1940) (Staub 20/2592).
83. H. Heywood, Eigenschaften von gepulverten Stoffen. Mech. Wld. Engng. Rec. **104**, 441 (1938) (C 39 I, 3001).
84. C. F. Hüttig, Die Struktur von gefritteten Pulvern. Kolloid-Z. **96**, 227 (1941).
85. — Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. Kolloid-Z. **98**, 6 f (1942).
86. C. F. Hüttig und W. Hennig, Der Frittungsverlauf in Bleipulvern. Z. anorg. allg. Chem. **251**, 260 (1943).
87. E. Kirschbaum und K. Kienzle, Wärme und Stoffaustausch beim Trocknen feuchten Gutes. Chem. Fabrik **14**, 171 (1941).
88. G. Kling, Wärmeleitvermögen eines Kugelhaufwerks in ruhendem und strömendem Gas. Forsch.-Gebiete Ingenieurwes. **9**, 28 (1938).
89. — Druckverlust von Kugelschüttungen. Z. Ver. Dtsch. Ing. **84**, 85 (1940).
90. J. Koenig, Der Einfluß der Korngrößenverteilung der Bestandteile auf die Eigenschaften der Masse. Bull. Amer. ceram. Soc. **19**, 424 (1940) (Staub 20/2624).
91. O. Krause und U. Kemplin, Über Beziehungen zwischen Quarzkorngröße und Eigenschaften

beim Hartporzellan: Sprechsaal Keramik, Glas, Email **75**, 229ff. (1942).
92. O. Krischer, Thermodynamik der Trocknung fester Körper. Chem. Techn. **16**, 117f. (1943).
93. O. Mayr, Bewegungs- und Mischvorgänge bei mehlförmigen Stoffen in Silos. Zement **31**, 249 (1942).
94. G. Morris, Die Elektrisierung von Pulvern beim freien Fall. Proc. physic. Soc. **51**, 1010 (1939) Kolloid-Z. **93**, 118 (1940).
95. G. Mußgnug, Beitrag zur Frage der Mahlbarkeit von Hochofenschlacken und Klinkern. Zement **31**, 183 (1942).
96. F. Sauerwald, Elementarvorgänge beim Fritten und Sintern von Metallpulvern, besonders die Realstruktur ihrer Oberflächen. Kolloid-Z. **104**, 144 (1943).
97. R. Schulze, Über den Einfluß der Korngröße von Steinkohlensorten auf den Wirkungsgrad der Verbrennungen. Wärme **64**, 447 (1941).

IV.

98. A. H. M. Andreasen, Beiträge zum Verständnis der technologischen Bedeutung der Feinheit des Industriestaubes. Bl. Bergshandtering. Vänner **23**, 435 (1938) (C 39 II, 692).
99. R. Auerbach, Feinste Zerteilungen und ihre technischen Anwendungen. Chem. Fabrik **11**, 205 (1938).
100. H. Bernstorff, Die Pulvermetallurgie, ihre Grundlagen und Anwendungen. Chem. Techn. **16**, 89f. (1943).
101. E. Bucher, Porenbeton aus Flugasche. Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. **21**, 258 (1941).
102. E. Davis und Mitarbeiter, Flugasche als Puzzolanstoff. Cement Lime Manufact. **14**, 67 (1941).
103. W. Dawihl, Die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen der Pulvermetallurgie und ihre Anwendungsgebiete. Stahl u. Eisen **61**, 909 (1941).
104. H. Fiesel, Fortschritte in der Entwicklung von elektrischen Entstaubungsanlagen und Verwendung feinkörniger Abfallstoffe. Z. Ver. Dtsch. Ing. **74**, 134 (1936).
105. G. Gerth, Die Lieferungsmöglichkeiten von Gesteinsstaub als Bodenverbesserungsmittel und ihre Bedeutung für die Gesteinsaufbereitungsanlagen. Forstarch. **1939**, 23/24.
106. H. W. Gonell, Die Erforschung disperser Systeme vom technischen Standpunkt. Kolloid-Z. **70**, 31 (1935).
107. H. Greenwood, Metallpulver als Kunstharzfüllstoffe. Plastics **5**, 51ff. (1941).
108. J. Hedrick, Mischung von Öl und Kohlenstaub im wirtschaftlichen Wettbewerb mit flüssigen Brennstoffen. Coal Age **45**, 65 (1940) (Staub 20/2619).
109. W. D. Jones, Ergebnisse mit pulverigen Legierungen und gemischten Metallpulvern. Metal Ind. (New York **56**, 225 (1940) (Staub 20/2626).
110. R. Kieffer und W. Hotop, Vergleich der Eigenschaften gesinterter und geschmolzener Metalle und Metallegierungen. Kolloid-Z. **104**, 208 (1943); ferner: R. Kieffer, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe (Berlin 1943).
111. W. Machu, Hartmetalle, Kolloid-Z. **88**, 373; **89**, 92 (1939).
112. F. Sauerwald, Der heutige Stand der Metallkeramik. Metallwirtsch. Metallwiss., Metall-, techn. **20**, 648 (1941).
113. K. Sedlatschek, Pulvermetallurgie. Kolloid-Z. **104**, 254 (1943).
114. R. Seelig, Pressen von Metallpulvern. Metals and Alloys **12**, 744 (1940) (Staub 20/2636).
115. F. Skaupy, Die geschichtliche Entwicklung der Metallkeramik. Kolloid-Z. **104**, 142 (1943); ferner F. Skaupy, Metallkeramik (Berlin 1943).
116. H. Walther, Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen. Kolloid-Z. **99**, 98 (1942); **104**, 38 (1943); **105**, 38 (1943).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

Zimens, K. F.-Dahlem, **Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. III.** (Z. physik. Chem. Abt. A **192**, 1, 1943.)

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens zur Oberflächenbestimmung nach O. Hahn wird hier die Frage nach dem Vorgang der Emanationsabgabe aus einem Haufwerk von Einzelkörnern oder aus porösen Stoffen, allgemein aus diskret oder kompaktdispersen Systemen zu beantworten versucht. Bewegung in Poren und Diffusion in umgebende ungestörte feste Stoffbereiche ist dabei grundsätzlich zu unterscheiden. Auf diese Berechnungen kann hier nur hingewiesen werden. Eine nachfolgende Entgegnung von R. Jagitsch (S. 56) zeigt, daß sie noch umstritten sind. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

Geitler, L.-Wien, **Die Mechanik der Mitose.** (Naturwiss. **31**, 501, 1943.)

Die Fäden der Chromosomen, welche die Telephase in den Tochterkern gebracht hatte, sind nicht mehr (wie während der Mitose) durch Spiralisierung verkürzt und manöverierfähig gemacht, sondern entknäuelt, mit geringen Windungen langgestreckt. Infolge der starken Oberflächenvergrößerung können die bloßliegenden Gene ihre physiologische Funktion ausüben. Mit beginnender Prophase verdoppelt sich die Masse der Chromosomen: [Bei Annahme einer Matrizentheorie sollte dieses auch erst durch die Streckung möglich sein. Da Matrize und Abguß vorläufig zusammenhängen, werden die Gene säuberlich maskiert. Bei teleologischer Einstellung könnte man in einem Bestreben zur Demaskierung der Gene den ursprünglichen Anlaß zur Mitose sehen. Ref.] — Die Kräfte, welche zur Längsspaltung der Doppelfäden führen, sind wahrscheinlich in der Hauptsache elektrostatischer Natur. Im Gegensatz zu anderen wird bei dieser zahlenmäßigen Verdopplung den Chromosomen eine weitgehende Automatie zugeschrieben. Jedoch sind es eigentlich nur besondere Bestandteile: die Zentromeren [die eine Vehikelfunktion im Sinne von Bennhold ausüben]. Ansammlung der Doppelfäden in der Äquatorialplatte wird auf gleiche Ladung der Spindelpole und der Zentromere zurückgeführt. Wenn dann die Fäden in dieser Platte in annähernd gleiche Abstände kommen (Distribution), so handelt es sich um gegenseitige Abstoßung der ganzen Fäden infolge gleicher Ladung. Die Abstoßung zwischen den Tochterzentromeren und die dadurch erfolgende Auseinander-

wanderung der Tochterchromosomen wird zurückgeführt auf einen Ladungsverlust der Spindelpole. Bisher nahm man ein Gezogenwerden durch die Pole an. Die Spindel ist zuerst nur eine Gleitbahn für die Chromosomenfäden. Erst in der späten Anaphase unterstützen die zwischen den Tochterplatten befindlichen Spindelteile die Wanderung, indem sie sich verlängern und als Stemmkörper wirken. Wie die Inaktivierung dieser Spindelwirkung durch Kolchizin anzeigt, ist die Spindel von jetzt an normalerweise doch zum weitern Auseinanderbringen der Tochterchromosomen und für ihre geordnete Verteilung auf die beiden Tochterkerne sehr wichtig. Bei der Umbildung zum Ruhekern (Telephase) verlieren die gestauchten Chromosomenfäden durch Aufrollen ihre dichte Packung. Sie verlieren die in der Prophase aufgenommene Hülle und bilden durch Zerlegung in ihre Bauelemente, d. h. die feinfädigen, die Gene enthaltenden Chromomeren, ein viel lockeres Gerüst. [Auf naheliegende Beziehungen zu Casperssons Nukleinsäure-Theorie wird hier nicht eingegangen.] R. E. Lg.

Salas, E.-Paris, **Über einige gemischte Lipoid-Protein-Filme, die sich mit Serumalbumin bilden.** (J. Chim. physique **40**, 113, 1943.)

Anwendung des Verfahrens von J. H. Schulman und E. K. Rideal (1937), durch Orientierung an Grenzflächen die Makromoleküle zu vereinigen. Die Assoziation von 45 Molekülen Cholesterin mit 1 Molekül Serumalbumin vollzieht sich durch Wechselwirkung der polaren Gruppen. Kohäsionskräfte im Sinne von van der Waals spielen dabei kaum eine Rolle. Dagegen betätigen sich letztere in den erzielten Filmen aus Serumalbumin und Digitoxin oder Rizinusoleinsäure. R. E. Lg.

Vermaas, D.-Utrecht, **Über eine neue Doppelbrechungsart in orientierten Gelen.** (Z. physik. Chem. Abt. B **52**, 131, 1942.)

In einem, in einer Mischung von Alkohol und Azeton gequollenen, dann um 150 Prozent gedehnten Nitrozellulosefaden wurde neben der bekannten Eigen-, Stäbchen- und Spannungsdoppelbrechung noch eine vierte gefunden. Sie stammt von den im Gel unter den Einfluß der Gerüstsubstanz orientierten Molekülen der Imbibitionsflüssigkeit und wird als Adsorptionsdoppelbrechung bezeichnet, weil sie beim Fehlen der Quellwirkung ihren Sitz an den inneren Oberflächen des Gels haben wird. Was weiter davon in den Kapillarräumen des Gels liegt, wird nicht orientiert. R. E. Lg.

Svedberg, Th., **Physikalische Chemie des Zellulosemoleküls.** (Svensk Pappers-Tidn. **45**, 444, 1942.)

Überblick über die Verfahren der Faseruntersuchung in der festen Form mit dem Röntgenverfahren und der Anwendung der Viskosimetrie, Ultrazentrifuge, Strömungsdoppelbrechung usw. auf suspendierte Fasern. Besonders werden die Störungen der Bestimmung durch die Polydispersität betont. Sie fehlt fast bei der unveränderten gewachsenen Zellulose, also der Baumwolle. Bei Holzzellstoff wechselt sie stark mit der Herstellungsart. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung

Frömel, W.-München, **Über Humus und Humussäuren.** (Landwirtsch. Jb. **92**, 94, 1942.)

Die Adsorption von Methylviolett und Methylenblau ist sowohl bei der HF-, als auch bei der NaOH-Extraktion höher bei den aus Moorböden hergestellten Huminsäuren als bei den aus Acidum humicum hergestellten. Bei der Lichtabsorption verhalten sich die mit milden Extraktionsmitteln hergestellten Huminsäuren der NaF-Reihe grundsätzlich anders als der der NaOH-Extraktion. Aus den Huminsäuren kann man mit der Trübungsuntersuchung teilweise noch das liefernde Moor erkennen. R. E. Lg.

Weber, H. H.-Königsberg, **Eiweißkörper als Riesenionen.** (Schr. Königsberger Gel.-Ges. **18**, 45, 1942.)

Nach der hier weiter ausgebauten valenzchemischen Theorie der elektrischen Ladung der Eiweißteilchen hat die Größe der Teilchen keine Bedeutung. Die Bindung der H-Ionen ist eine klassische Reaktion bestimmter ionogener Gruppen des Eiweißes, die grundsätzlich nicht verschieden ist von einer entsprechenden Reaktion wohlbekannter kristalloider Stoffe, welche dieselben Gruppen tragen. Für die Folgen dieser Ladung hat dagegen die kolloide Größenordnung entscheidende Bedeutung.

Das Pufferungsvermögen des Eiweißes für H- und OH-Ionen nimmt für beide Ionen gleichmäßig zu, wenn das Eiweiß gespalten wird, weil saure und basische Gruppen aus der Peptidbindung frei werden. Deshalb darf man im Gegensatz zur Adsorptionstheorie annehmen, daß auch die ursprüngliche Pufferung des ungespaltenen Eiweißes auf seinen endständigen saur n und basischen Gruppen beruht. Dafür spricht, daß der feste Seidenfaden die H-Ionen mit seinen basischen Gruppen eben so bindet, wie die in Moleküle gespaltene Lösung eines kristallisierenden Eiweißkörpers, und daß auch die Bindung von gasförmigem HCl oder NH_3 durch den trocknen Eiweißkörper erfolgt. Die Zahl der H-Ionen bindenden und abgebenden Gruppen eines Eiweißkörpers ist in wässerigen, alkoholischen und Azetonsystemen naturgemäß gleich. Allgemeine Grenzflächenkräfte, die auf Kohäsion, DEK. und Dispersität beruhen, müßten in diesen Systemen verschieden sein. Das sind sie aber nicht. Die permutoide Reaktion der ionisierbaren Gruppen macht Art und Zahl dieser Gruppen zu wahrhaft unabhängigen Variablen der Eiweißladung.

Bei allen aliphatischen Aminosäuren verläuft der Übergang vom Kation zum Anion nicht über das Molekül, sondern über das Zwitterion. — Die verwickelten Verhältnisse der Formaldehydwirkung werden aufgeklärt. — Im isoelektrischen Punkt sind die Eiweiße nicht ungeladene Moleküle, sondern elektroneutrale Zwitterionen. Im biologischen p_H-Bereich haben sie einen geringen positiven oder negativen Ladungsüberschuß. Deren nicht genau raumsymmetrische Verteilung bedingt, daß die DEK. des Wassers bei α-Aminosäuren um 20, bei Peptiden um 70 bis 350, bei Eiweißkörpern um einige 10000 Einheiten steigt. R. E. Lg.

Hedvall, J. A., und S. Nord, **Über den Einfluß von stöchiometrischen Schwankungen auf die photoaktivierte Adsorption.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 467, 1943.)

Von rotem HgS wird bei Belichtung 6mal so viel Phenolphthalein adsorbiert als im Dunkeln. Bei schwarzem HgS ist dagegen kein Unterschied

vorhanden. Letzteres ist auch im Dunkeln ein elektrischer Leiter, während ersteres erst durch Belichtung leitend wird. Es bestehen wahrscheinlich Beziehungen zum Becquerelschen Photoeffekt von 1839. R. E. Lg.

Lange, J., **Zur physikalischen Chemie der Elektrolyte.** (Naturwiss. **31**, 353, 1943.)

Die Zusammenfassung über den Forschungsstand zeigt, wie sich aus der Verbindung hoch präziser Gefrierpunkt- und Leitfähigkeitsmessungen in Bestätigung und Ergänzung der Theorie (Debye, Hückel, Onsager) ziemlich einfache, vielfach bewährte und als Ausgang für die Fortführung der Leitfähigkeitstheorie geeignete Zustandsgleichungen für den idealen Elektrolyten ergeben. Daraus folgt ferner die Möglichkeit der Analyse des Zustandes nicht-idealer Elektrolyte, die besonders bei großen und verwickelt gebauten Ionen zu Abweichungen führen, während die früher allein diskutierte unvollständige Dissoziation der Molekeln dem gegenüber stark zurücktritt. — r.

Langenbeck, W., **Die Formaldehyd-Kondensation als Beispiel einer organischen Autokatalyse.** (Chemie **54**, 326, 1943.)

Bestätigung des Befundes von Schmalfuß, daß diese Kondensation in alkalischer Lösung bei Gegenwart der Reaktionsprodukte viel rascher verläuft. Es handelt sich um eine Hauptvalenzkatalyse, die wohl als vereinfachtes Modell für die Aktivierung der Anlagerung der Virusbausteine an das fertige Virusmolekül betrachtet werden kann. R. E. Lg.

Haenzel, G.-Karlsruhe, **Die Polygonfläche und das periodische System der Elemente.** (Z. Physik **120**, 283, 1943.)

Anstatt in der gewöhnlichen Weise ordnet Verf. die Elemente des periodischen Systems in einer Anzahl einander zugeordneter Polygonflächen an. Verf. kann zeigen, daß sich aus einer solchen Anordnung weitgehende Folgerungen auf das Verhalten und die Eigenschaften der Elemente ziehen lassen.

K. Hoffmann.

Dobry, A., und F. Boyer, **Beitrag zum Studium des osmotischen Drucks.** (J. Chim. physique **40**, 151, 1943.)

Das nichtionisierte Kolloid bestand aus einem Polyvinylalkohol. Je nach ihrer Stellung in der Hofmeisterschen Reihe wirken zugesetzte Neutralsalze verschieden. Die peptisierenden verstärken, die flockenden vermindern den kolloidosmotischen Druck. R. E. Lg.

Vanzetti, B. L.-Pavia, **Kolloider Kohlenstoff.** (Chim. e Ind. [Milano] **25**, 137, 1943.)

Das schwarze elastische Gel, welches man bei der Einwirkung kalter konzentrierter H_2SO_4 auf Zucker oder Zellulose neben einer polydispersen schwarzen Suspension erhält, zeigt ähnliche Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven wie SiO_2-Gel. Nach dem Erhitzen im Vakuum zeigt es eine Zusammensetzung von etwa 60 Proz. C, 3,5 Proz. H, 36 Proz. O. Nach Erhitzen auf 350° zeigt es das Graphitgitter.

R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse

Müller, E. W.-Berlin, **Das Auflösungsvermögen des Feldelektronenmikroskops.** (Z. Physik **120**, 270, 1943.)

Legt man an eine sehr feine Drahtspitze ein starkes elektrisches Feld an, so wird die Feldstärke an der Oberfläche der Spitze schließlich so groß, daß Feldemission eintritt. Die freigemachten Elektronen fliegen dabei senkrecht von der Spitze weg, und geben auf einem in einigem Abstand aufgestellten Leuchtschirm ein direktes Abbild der emittierenden Zentren der Kathode. Verf. berechnet in seiner Arbeit das maximale Auflösungsvermögen, das vor allem durch einen nicht genau senkrechten Austritt der Elektronen und durch Beugungserscheinungen beeinträchtigt wird. Immerhin kommt Verf. auf Auflösungsvermögen von bis zu 25 A, was auch, wie Bilder an besonders feinen Spitzen zeigen, tatsächlich erreicht werden kann. Besonders kontrastreiche Bilder werden durch teilweise Bedeckung der Kathode mit Atomen, die die Austrittsarbeit herabsetzen — Ba — erreicht.

Die in diesem Zusammenhange sehr wichtige Herstellung feiner Spitzen wird vom Verf. auf dem Wege über die Kathodenzerstäubung erreicht.

K. Hoffmann.

Dhéré, Ch.-Genf, **Michel Tswett. Der Erfinder der chromatographischen Adsorptionsanalyse.** (Sonderdruck ohne Zeitschriftenangabe, 1943.)

Geschichte der Chromatographie, seit den von Tswett 1903 in die biochemische Analyse eingeführten Adsorptionsverfahren. Allmähliche Entwicklung der Apparatur. Verwendung zuerst zur Trennung der Chlorophylle, dann auch anderer Pflanzenfarbstoffe. Weiterentwicklung des Verfahrens nach Tswett und einige eigene Bemerkungen des Verfassers.

R. E. Lg.

Heimstädt, O.-Wien, **Beugungserscheinungen an Ultramikronen.** (Z. wiss. Mikroskopie **59**, 153, 1943.)

Die in Präparaten mit gröberen Partikeln ultramikroskopisch zu beobachtenden Ringe in den Randpartien des abbildenden Strahlenbündels werden ebenso wie die Sichelbildung an den Rändern der Austrittspupille des Objektivs als Beugungswirkung an Ultramikronen nachgewiesen. Über die Beugung dieser an Spalten und kreisrunden Öffnungen wird eine gegen die Beugungstheorie von Fresnel verbesserte entwickelt, welche für sehr enge Öffnungen, Spalten und Gitter in die ältere übergeht (geringe Abweichungen bleiben noch unberücksichtigt) und die Abbesche Theorie der Bildentstehung im Mikroskop unberührt läßt. — r.

Tiselius, A.-Upsala, **Die Entwicklung der Verdrängung bei der chromatischen Analyse.** (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A **16**, Nr. 18, 1943.)

An Stelle der Eluvierung wird hier ein Verfahren der Adsorptionsverdrängung angewandt: Nach dem Durchleiten des Gemisches der zu untersuchenden Stoffe durch die Adsorptionssäule wird eine Flüssigkeit hindurch gesandt, die stärker adsorbiert wird als jene Stoffe. Letztere werden in ihrer Lage in der Säule dadurch derart angeordnet, daß man aus der Breite der einzelnen Bande die Mengenverhältnisse der Einzelstoffe in der Ausgangslösung berechnen kann. R. E. Lg.

Wuhrmann, F., und Ch. Wunderly-Zürich. **Die Bluteiweißkörper in der klinischen Medizin auf Grund der fraktionierten Aussalzung, der Elektrophorese und der Nephelometrie.** (Helv. med. Acta, **10**, 10, 1943.)

Diese drei Untersuchungsverfahren werden hier auf die Bluteiweiße bei einer großen Zahl verschiedener Krankheiten angewandt. Besonders erfährt die Methodik der Aussalzung durch Neutralsalze

(Löslichkeitskurven im Blutplasma) derart weitere Ausbildung, daß sie in der Klinik keine Schwierigkeit mehr macht. Bei der Elektrophorese waren trotz der vielen, besonders amerikanischen Vorarbeiten noch manche Schwierigkeiten zu überwinden. Mit dem Nephelometerverfahren wurde die Weltmann-Reaktion weiter aufgeklärt. Auch hier zeigen sich bei entzündlichen Krankheitszuständen die am besten faßbaren Auswirkungen auf die Bluteiweiße. Da die Leber wahrscheinlich die wichtigste zentrale Stelle für den Proteinhaushalt ist, wurden ihre Erkrankungen besonders berücksichtigt. Die Brücken zum Retikuloendothel werden angedeutet. Bösartige Neubildungen lassen meist erst im Spätstadium Ausschläge erkennen. R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie

Hofmann, U., und A. Hausdorf-Rostock, **Kristallstruktur und innerkristalline Quellung des Montmorillonits.** (Z. Kristallogr. Abt. A **104**, 265, 1942.)

Die Annahme von Bradley (1937), wonach eine schrittweise Einlagerung von einzelnen Wasserschichten zwischen die Silikatschichten erfolgt, wird bestätigt. Jedoch ist der Quellungsverlauf über wenige stöchiometrisch bestimmte Hydrate meist nicht nachweisbar. Die gewöhnlich erscheinende anscheinend kontinuierliche Aufweitung des Gitters ist dadurch bedingt, daß erst nur der mittlere Abstand der Silikatschichten über den ganzen kohärent streuenden Kristall sich in kleinsten Schritten erweitert, während die Aufweitung der Zwischenräume zwischen den Silikatschichten jeweils durch Einlagerung einer etwa 3 Å dicken Wasserschicht nach der anderen in statistischer Verteilung erfolgt, so daß im allgemeinen zwischen den Silikatschichten eines Kristalls nicht die gleiche Zahl von Wasserschichten liegt. R. E. Lg.

Bujor, D. J., **Elektronenmikroskopische Untersuchung von Montmorillonitbildung aus zersetztem Biotit.** (Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A, **1943**, 25.)

Nach Behandlung mit H_2SO_4 zeigte der Biotit einen zonaren Aufbau. NaOH führte dagegen zur Korrosion der ganzen Oberfläche. Beim Übergang in Montmorillonit werden wahrscheinlich oberflächlich freigewordene Kationen, besonders Al und Mg, zwischen die zurückbleibenden SiO_2-Lamellen gelagert. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin

Bujard, E.-Genf, **Was wissen wir von der Physiologie der Zellteilung?** (Arch. Sci. physiques natur., Genève [5] **23**, 194, 1941.)

Eine wertvolle Zusammenstellung der kolloidchemischen Vorgänge wie der Permeabilitätsänderungen, der damit zusammenhängenden Veränderungen der Viskosität, der Möglichkeit eines Emulsionsumschlags, ferner die Beeinflussungen durch Narkotika, Strahlungen usw. Der wesentliche Mechanismus der verschiedenen Verdoppelungs-Vorgänge der Elemente von kolloiden Dimensionen liegt den Betrachtungen jedoch ferner. R. E. Lg.

Schmidt, H.-Marburg, **Die Bedeutung der Antigenstruktur der Salmonellabakterien für deren Agglutination durch H-Ionen.** (Hoppe-Seilers Z. physiol. Chem. **274**, 179, 1942.)

Trotz vieler neuer Erkenntnisse wird hier nur von einer Vorarbeit gesprochen. Die Feststellung von Arkwright, Felix u. a., daß bei den Typhusbakterien und ihren Verwandten mindestens vier Antigene zu unterscheiden sind (aus Geißeln, Schleim usw.), und die Tatsache, daß diese chemisch noch nicht definiert sind, machen das Vordringen im Verständnis der Vorgänge bei der Säureagglutination verständlich. R. E. Lg.

Höra, J., und H. Wohlgemuth-München, **Leukozyteneinwanderung in vitro.** (Virchows Arch. pathol. Anat. Physiol. **309**, 679, 1942.)

Busse-Grawitz glaubte, „Schlummerzellen" aus Mumien wieder zum Leben gebracht zu haben, weil er nach der Inplantation in ein Tier darin Leukozyten fand, obgleich das Mumiengewebe mit einer Kollodiumhaut umgeben war. Höra wies nach, daß die Poren der letzteren Leukozyten durchlassen und daß man ihr Auftreten verhindern kann, wenn die Poren der umhüllenden Membran genügend klein sind. Die vorliegenden Versuche in vitro zeigen auch die Möglichkeit des Einwanderns von Leukozyten in die gefäßlose Hornhaut des Auges. R. E. Lg.

Löhlein, G.-Marburg, **Über Änderung der Eiweißstruktur des Pferdeserums unter dem Einfluß der Immunisierung.** (Z. Immunitätsforschg **102**, 189, 1942.)

Die Annahme, daß sich Albumin und Globulin ineinander umwandeln könnten, mußte aufgegeben werden. Es können vielmehr „Albumine den physikalischen Charakter von Globulinen annehmen, ohne Globulin zu sein." Das Vorhandensein von mindestens zwei verschiedenen Eiweißarten im nativen Serum läßt sich nach A. Schmitz und F. Wulkow (1932) durch Messung der feinsten Trübungen feststellen, die in hochverdünntem Serum durch wechselnden Zusatz von Ammoniumsulfat entstehen. Für diese zwei bleibt der Ausdruck Albumin und Globulin bestehen. Schon unter normalen Verhältnissen lassen sich aber Globuline verschiedenen Molekulargewichts und Löslichkeit unterscheiden. Sie mehren sich in pathologischen Seren. Durch Immunisierung steigt im Nephelogramm des Pferdeserums der Globulinanteil erheblich. R. E. Lg.

Weber, E., **Über die Optik und die Struktur der Pflanzenwachse.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **52**, 111, 1942.)

Unwahrscheinlichkeit, daß die Wachsüberzüge auf den Blättern der höheren Pflanzen zustande kommen durch Auspressung fertiger Wachsstäbchen aus mikroskopischen Poren. Wahrscheinlich durchdringt das Wachs in gelöster Form die Epidermiszellen und die Schicht kristallisiert dann. R. E. Lg.

Wartiovaara, V.-Helsinski, **Über die Temperaturabhängigkeit der Protoplasmapermeabilität.** (Ann. Botan. Soc. Zool.-Bot. Fenn. Van. **16**, 1, 1942.)

Die durch Temperaturänderung bedingte Permeabilitätsänderung ist fast immer völlig reversibel. Der Einfluß der Molekülgröße des permeierenden Stoffes steigt mit fallender Temperatur. Bei steigender Temperatur äußert sich immer mehr der Einfluß der Lipoidlöslichkeit.

Es wird angenommen, daß die Siebwirkung der Plasmahaut der meisten Pflanzen sich hauptsächlich von einem ihrer Lipoidschicht parallel liegenden Molekülsieb herleitet. Für die besonderen Permeabili-

tätsverhältnisse bei den Kieselalgen wird angenommen, daß die Lipoidschicht der Plasmahaut die Eigenschaften eines durchlöcherten Siebes hat.
R. L. Lg.

Roller, D.-Wien, **Das Vorkommen permeabilitätssteigernder Stoffe im Histaminschock.** (Klin. Wschr. **22**, 704, 1943.)

Die Durchlässigkeit normaler Erythrozyten für Rhodan steigt durch das Serum und Plasma von akut nephritiskranken Menschen. In der gleichen Weise wirkt das Serum von Hunden, die unter Histaminschock standen, während Histamin an sich nicht wirkt. R. E. Lg.

Knake, E., **Bemerkungen zu Lettrés Theorie über die Bedeutung körpereigener Mitosegifte.** (Naturwiss. **31**, 173, 1943.)

Zu den in Kolloid-Z. **105**, 172 (1943) wiedergegebenen Ausführungen von Knake bemerkt H. Lettré, ehe er dazu in den Naturwissenschaften ausführlicher Stellung nimmt:

Bei der Feststellung der Mitosegiftwirkung von oxydiertem Adrenalin auf in vitro gezüchtete Hühnerherzfibroblasten handelt es sich um einen experimentell einwandfrei gesicherten, stets reproduzierbaren Befund. In gleicher Weise ist die Nichtwirksamkeit oxydierten Adrenalins auf Zellen des Ehrlichschen Mäusekarzinoms vollkommen gesichert. Es handelt sich also darum, ein experimentelles Ergebnis zur Deutung von Wachstumsvorgängen heranzuziehen, nicht wie E. Knake es versucht, ein experimentelles Ergebnis durch vorhandene Theorien zu entkräften. Die Konsequenz, daß ein Tumorwachstum nicht möglich wäre, wenn im Organismus Mitosegifte vorhanden wären, die auch die Krebszelle beeinflussen, hat ihre klinische Bestätigung durch H. Brodersen erfahren, der durch Einwirkung von Colchicin und Colchicinderivaten Wachstumshemmungen von Tumoren erzielen konnte [Strahlentherapie **73**, 196 (1943)].
H. Lettré (Göttingen).

Sturm, H., **Die Permeabilität der Gefäße.** (Z. ges. exper. Med. **112**, 78, 1943.)

Ablehnung einer interzellulären Kittsubstanz und ihrer Mitwirkung bei den Permeabilitätsänderungen. Es bilden sich submikroskopische oder auch weitere Spalten zwischen den Zellen dadurch, daß die Zellen auf Reize hin ihre Form ändern. R. E. Lg.

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Dehnungsmoduln und Doppelbrechung mechanisch beanspruchter Chromatinfäden.** (Protoplasma **37**, 273, 1943.)

Die nach eigener, an Gelatinebändern geprüfter, Methode ermittelten Youngschen Moduln stimmen in der Größenordnung mit früher für das Plasma ermittelten Werten überein. Trotz starker Ungleichartigkeit des Versuchsmaterials und geringer Genauigkeit der Methode läßt sich die Abhängigkeit der Moduln vom Quellungszustande des Chromatins, der die optische Anisotropie gleichfalls beeinflußt, erkennen. Selbstreferat.

Toth, A., G. Graf und G. Richter-Wien, **„Plasmaamöben" in geschleuderter Spirogyra.** (Protoplasma **37**, 300, 1943.)

Die Wiederholung von Versuchen E. Küsters (Naturwiss. Anz. Ungar. Akad. Wiss. **56**, 287, 1937) ergab an Material vermutlich ähnlicher oder übereinstimmender Herkunft, daß die beweglichen, amöbenartigen Plasmaansammlungen nicht durch Nekrose entstehen, sondern gesunde und nach ihrem physiologischen und Kolloidverhalten lebensfähige Bestandteile darstellen, die nach einiger Zeit in das Protoplasma wieder aufgenommen werden.
— r.

Küster, E.-Gießen, **Mitteilungen über Porphyra.** (Protoplasma **37**, 321, 1943.)

Bei osmotischer Kontraktion des Zellinhalts wird, wie unter anderm mitgeteilt wird, durch starke Quellung der Zellwand — und offenbar auch durch hohe Adhäsion des Inhalts an derselben — eine Plasmolyse verhindert. — r.

Lanz, I.-Gießen, **Rhythmische Ablagerungen in lebendigen Pflanzenzellen.** (Protoplasma **37**, 337, 1943.)

Es handelt sich um vor oder nach Anwendung von $AgNO_3$ vorkommende rhythmische Fällungen, vermutlich von $CaCO_3$, in Blütenzellen von Carica.
— r.

Umrath, K.-Graz, **Über die Natur der elektrischen Potentialdifferenzen an Pflanzengeweben.** (Protoplasma **37**, 398, 1943.)

Die an Nitella-Sprossen erhaltenen Potentialdifferenzen rühren mindestens teilweise von der größeren Verschiedenheit solcher zwischen Außenmedium und Protoplasma als jener zwischen benachbarten Zellen her; im Zusammenhang damit ist auch der Aktionsstrom an ersterer Stelle größer als an letzterer. Die Potentialdifferenz am Plasmalemma hat mehrere Komponenten, die sich auf die Bereiche gegen Außenmedium und gegen Nachbarzellen verteilen. — r.

Strugger, S.-Hannover, **Aufnahme und Speicherung des Auramins durch lebende Pflanzenzellen.** (Protoplasma **37**, 429, 1943.)

Nach seinen Fluoreszenzeigenschaften ermöglicht der Farbstoff den Beweis elektroadsorptiver Speicherung von Farbstoffkationen an hydroiden Phasen lebender Protoplasten, wie die Probe mit Allium zeigt. Mit Akridinorange-Nachfärbung ist eine exakte Vitalitätskontrolle durchgeführt worden. Durch Plasmolysieren mit KCNS läßt sich der Salzeintritt in Grenzschichten und Mesoplasma und -durchtritt in die Vakuole an der Fluoreszenz des Niederschlages mit Auramin direkt verfolgen und werden die Vorstellungen über das Auftreten von Kappen- und Tonoplasten-Plasmolyse bestätigt.
— r.

Mairold, Fr.-Graz, **Studien an colchicinierten Pflanzen.** (Protoplasma **37**, 445, 1943.)

Die störende Wirkung des Mittels auf den normalen Mitoseverlauf beruht sicher teilweise auf Änderungen der Viskosität, während letztere bei andern Colchicineffekten offenbar bedeutungslos sein muß. — r.

Collander, R., H. Lönegren und E. Arhimo-Helsingfors, **Das Permeationsvermögen eines basischen Farbstoffes mit demjenigen einiger Anelektrolyte verglichen.** (Protoplasma **37**, 527, 1943.)

Die Permeationskonstante der Neutralrotbase wird bei Chara zu 0,57, bei Tolypellopsis zu 0,67 cm/h gefunden, während sie für Äthylenglykol 0,043 bzw. 0,010, für Harnstoff 0,0040 bzw. 0,00084 und für Glyzerin 0,00074 bzw. 0,000081 cm/h beträgt, d. h. sie ist für den Farbstoff, wenn man von den den Unterschied noch vergrößernden Fehlermöglichkeiten absieht, mindestens 140- bzw. 800mal größer als bei Harnstoff. Die Versuche, bei denen selbst nach Tagen noch unschädliche $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol Farbstofflösungen benutzt worden sind, sollen die Erfahrung bestätigen, daß auch große Molekeln, sofern sie nur genügend lipoidlöslich sind, gut permeieren. — r.

Reuter, Lotte-Wien, **Die Harnstoffpermeabilität der Schließzellen.** (Protoplasma **37**, 538, 1943.)

Bei der mitgeteilten Methode zur quantitativen Erfassung der Permeabilität der Schließzellen wird aus deren Öffnungsbewegung in einer hypertonischen Harnstofflösung die Zunahme der Turgordehnung im Laufe einer bestimmten Zeit festgestellt. Mittels einer zuvor ermittelten Kurve über die Beziehung der Druckdifferenz zur Turgordehnung läßt sich dann aus dem Grade der Zunahme der Turgordehnung die Drucksteigerung innerhalb der Zellen und damit die eingedrungene Stoffmenge annähernd bestimmen. Die Methode muß und soll weiter erprobt werden mit verschiedenen Plasmolytizis und mit verschiedenen Konzentrationen desselben Plasmolytikums. Über die starke Beeinflussung der erhaltenen Werte durch Ana- und Katatonose ist sich Verf. klar; vor und nach jedem Versuche wird daher der Stärkegehalt der Schließzellen genau geprüft. — r.

Biebl, R.-Wien, **Beobachtungen über UV-Strahlenresistenz anthokyanhaltiger Zwiebelepidermiszellen.** (Protoplasma **37**, 566, 1943.)

Die anthokyanhaltigen inneren Oberhautzellen der Zwiebelschalen sind im Vergleich mit farblosen gegen die Bestrahlung widerstandsfähiger und weniger permeabel für Harnstoff, aber auch für Wasser, während die osmotischen Werte nahezu übereinstimmend gefunden werden. — r.

Kubowitz, F., und P. Ott-Berlin-Dahlem, **Isolierung und Kristallisation eines Gärungsfermentes aus Tumoren.** (Biochem. Z. **314**, 94, 1943.)

Das aus Jensen-Sarkomen der Ratte durch wässerige Extraktion, NaCl-Elution der Säurefällung, Fraktionierung mit Nukleinsäure, Entfernung derselben durch Salmiridin, Azetonfällung und Kristallisation als Hg-Salz isolierte reduzierende Gärungsferment ist ein Protein, das die Umwandlung von Brenztraubensäure + Dihydro-Pyridinnukleotid katalysiert. Es unterscheidet sich von dem in gleicher Weise aus normalem Rattenmuskel gewonnenen reduzierenden Gärungsferment weder in bezug auf die Kristallform des Hg-Salzes, die chemische Analyse, das bei p_H 7,4 bei 39° liegende p_H-Optimum, die UV-Absorption, die optische Aktivität und die Resistenz gegenüber Dünndarmextrakt, Erhitzen oder Bestrahlen durch Hg-Licht. Auch die katalytische Wirksamkeit, durch lichtelektrische Messung der Absorptionsschwächung für die Wellenlänge $\lambda = 334$ getestet, ist für beide Fermente dieselbe. Schließlich findet die weitgehende Übereinstimmung der beiden Fermentproteine auch darin ihren Ausdruck, daß vom Kaninchen gewonnenes Antiferment des Sarkomfermentes auch das Muskelferment der Ratte hemmt, und zwar zahlenmäßig um den gleichen Betrag.
Sch.

Havemann, R.-Berlin, **Das Redox-Potential Methämoglobin-Hämoglobin.** (Biochem. Z. **314**, 118, 1943.)

Im Gegensatz zu den Feststellungen von Taylor und Hastings (J. biol. Chemistry **131**, 649, 1939) nimmt die vom Autor bei der Titration von elektrodialytisch (nach Brintzinger) gereinigtem Hämoglobulin mit Ferrizyanid (blanke Pt-Elektrode) und Thioninzusatz bei p_H 5 erhaltene Redoxpotential-Kurve einen durchaus symmetrischen Verlauf. Eine geringgradige Abweichung von der Einelektronengleichung wird mit einer Häm—Häm-Beeinflussung bei der Elektronenbindung in Zusammenhang gebracht. Sie tritt nur unterhalb p_H 7, wo in Bestätigung früherer Befunde die Potentiale sich als unabhängig von der H^+-Konzentration erweisen, in Erscheinung. Bei p_H-Werten oberhalb 7,0, wo sich das Redoxpotential vermutlich als Folge einer Hydrolyse des Methämoglobins (= Hämiglobin nach Kiese) mit jeder p_H-Einheit um 2,303 RT/F Volt vermindert, stimmt die Titrationskurve genau mit der Einelektronengleichung überein. Mit steigender Temperatur tritt ein starker Abfall der Potentiale ein. Gleichzeitig nimmt die Hydrolysekonstante des Hämoglobins zu.

Die Temperaturabhängigkeit des Redoxpotentials gestattet eine Berechnung der Wärmetönung bei der Bildung von Hämi- aus Hämoglobin und der Wärmetönung der Hydrolyse des letzteren. Aus der Temperaturabhängigkeit der Wärmetönungen ergibt sich für ionisiertes Hämoglobin eine erheblich geringere spezifische Wärme (Differenz = $\approx$ 200 cal/grad) als für Hämoglobin und hydralysiertes Hämiglobin.
Sch.

Goreczky, L., und J. Kováts-Budapest, **Die Verteilung des gebundenen und freien Cholesterins im Milzdepotserum.** (Biochem. Z. **314**, 208, 1943.)

Einen für die Aufklärung der Rolle der Milz im Cholesterinstoffwechsel bedeutungsvollen Beitrag liefern die Autoren durch den Befund, daß beim Hund der Gehalt an verestertem Cholesterin im Depotserum der Milz um 17—64 Proz. höher ist als im peripheren Serum, während die Schwankungen des freien Cholesterins im Depot und außerhalb desselben nur ganz geringfügig sind. Sch.

Wagner-Jauregg, Th., und E. Helmert-Frankfurt a. M., **Über Lipoproteide. II. Mitteilung: Eiweiß-Phosphatid-Salze.** (I. Mitt. Biochem. Z. **299**, 247, 1938.) (Biochem. Z. **315**, 53, 1943.)

Beim Versetzen von Klupeinmethylester-Hydrochlorid in wässeriger Lösung mit den Natriumsalzen der Mono-dekanoyl- und Mono-dodekanoyl-β-glyzerin-phosphorsäure bilden sich unabhängig von den angewandten Mengenverhältnissen gleichartig zusammengesetzte wasserunlösliche Protaminsalze der Phosphatidsäuren. Mit dem symmetrischen Dicholesteryl-pyrophosphorsäuredihydrat reagiert Klupein ebenfalls unter Bildung eines unlöslichen Salzes, dessen Stickstoff-Phosphorverhältnis (99 N: 11 P) entsprechend dem Vorkommen von zwei ionisierbaren Hydroxylgruppen mit dem der beiden erstgenannten Verbindungen übereinstimmt.

In analoger Weise entstehen aus Sturin und den genannten Phosphatidsäuren wasserunlösliche Salze mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von 100 N: 13—14 P, während die Protaminsalze des β-glyzerinphosphorsauren Natriums sowie der primären und sekundären Phosphate wasserlöslich sind.

Es gelingt nicht, die Phospholipoidkomponenten durch Alkohol-Azeton oder Äther aus den bei 200 bis 250° schmelzenden Protaminsalzen abzulösen. Wohl aber ist im Falle der lysophosphatidsauren Klupeine eine vollständige Spaltung durch Behandlung mit 2 Proz. NaOH und 30 Proz. Harnstoff möglich, wobei sich nach anfänglicher klarer Auflösung unter Verseifung Abscheidungen von fettsaurem Klupein bilden.

Im Gegensatz zum Lezithin, das im Neutralpunkt als inneres Salz vorliegt, ist das Kephalin als einbasische Säure zur Bildung wasserunlöslicher Protaminsalze mit Klupein oder Sturin bei p_H 7—8 befähigt. Diese setzen sich im allgemeinen aus 1 Mol Klupein und 30—35 Molen Kephalin zusammen, gehen aber in Gegenwart von Pyridin in eine kephalinärmere und in eine 48—49 Mole des Phosphatids enthaltende lösliche Verbindung über, die sich wie die

einfacheren Derivate als ätherbeständig erweist. Vermutlich werden bei den phosphatidreicheren Produkten die basischen Gruppen des Kephalins nach der Absättigung der Phosphorsäurereste durch das Protein zur Bindung mit weiteren Kephalinmolekülen angeregt.

Albumin- und Globulinlösungen bilden erst nach Ansäuern auf p_H 4—5 unlösliche Verbindungen mit Lysophosphatidsäuren, wobei beim Albumin, seinem sauren Charakter (I. P. = 4,2) entsprechend, neben sekundären auch primäre Salze mit den zweibasischen Phosphatidsäuren entstehen. Beim Globulin bilden sich aus unbekanntem Anlaß bei p_H 4—5 nur Symplexe mit sehr geringem Gehalt an Phosphatidsäuren. Pepsin, Trypsin und Eripsin (Witte) reagieren nicht mit Dekanoyl-β-glyzerinphosphorsäure, die andererseits mit einem Papainpräparat des Handels einen wasserunlöslichen, in K_2CO_3 löslichen Niederschlag bildet.

Die Verfasser geben am Schluß ihrer Abhandlung interessante Hinweise auf die Bedeutung der Bindung von Phosphatiden an Eiweißkörper beim Gerinnungsvorgang des Blutplasmas bei der Komplementbindungsreaktion und bei Lipoidantigenen. Sch.

Jirovec, O.-Prag, **Über einige interessante physikalisch-chemische und biologische Eigenschaften von Germanin (Bayer 205). II.** (Biochem. Z. **315**, 69, 1943.)

Germanin ruft bei verschiedenen fluoreszierenden Farbstoffen im Tageslicht oder besonders auffallend im ultravioletten Licht eine Steigerung der Fluoreszenz hervor, die bei Rhodaminen stärker in Erscheinung tritt als bei Fosfinen. Bei den Phthaleinen ist eine entsprechende Fluoreszenzsteigerung nicht zu beobachten. Abweichend hiervon findet bei anderen fluoreszierenden Substanzen, wie z. B. Chinin, Primulin, Äskulin und Laktoflavin bei Zusatz von 1 Proz. Germanin, zum Teil unter Niederschlagsbildung ein Auslöschen der Fluoreszenz statt. Gegenüber der photodynamischen, von Erythrosin, Rose bengale, Phenosafranin oder Jodeosin ausgelösten Hämolyse gewaschener Meerschweinchenblutkörperchen entfaltet Germanin eine Schutzwirkung. In entsprechender Weise schützt es auch Paramäzien vor photodynamischen Schädigungen durch fluoreszierende Farbstoffe. Versuche mit Euglenia gracilis ergeben, daß auch bei Ultraviolettbestrahlung die Abtötungszeit durch 1proz. Germaninlösung wesentlich verlängert wird, wie auch Serumeiweißkörper durch Germanin vor der bekannten, polarographisch nachweisbaren Denaturierung beim Bestrahlen mit U.V.-Licht geschützt werden. Diese Art von Schutzwirkung erklärt sich durch die starke Absorption des Germanins im gesamten Ultraviolettgebiet. Sie kommt daher auch bei durch Germaninlösung gefilterter U.V.-Bestrahlung zustande.

Freilebende Protozoen (Euglenen) werden von Germanin selbst in 2proz. Lösung im Wachstum nicht geschädigt. Bei der Züchtung von Glaucoma piriformis in Pepton-Nährböden kann sogar eine geringe Wachstumsförderung bei 0,01—0,1 Proz. Germaninzusatz festgestellt werden.

Auf den Befruchtungsvorgang von Seeigeleiern durch frisches Sperma wirkt Germanin bis zu einer Konzentration von 1:5000 hemmend. Bereits befruchtete Eier werden durch diese Germaninkonzentration bei ihrer Entwicklung zu Blastulen nicht beeinflußt. Werden aber unbefruchtete Seeigeleier vor Spermazusatz mit 1:1000 verdünnter Germaninlösung vorbehandelt, so werden sie so stark geschädigt, daß sie nach wenigen Stunden eingehen, auch wenn sie nach der Vorbehandlung in germaninfreies Meerwasser überführt werden. Da die Versuche vorzeitig abgebrochen werden mußten, konnte die Angriffsstelle des Germanins bei der Befruchtungshemmung noch nicht ausfindig gemacht werden. Sch.

Fonyó, J.-Szeged, **Über die Bedeutung des Glykosefermentierungsvermögens der hämolytischen Streptokokken in der Differentialdiagnostik und in bezug auf die Wundheilung.** (Biochem. Z. **315**, 104, 1943.)

Das gelegentlich der Züchtung von 150 Stämmen hämolytischer Streptokokken verschiedenen Ursprungs in glukosehaltigen Nährmedien gemessene und zwischen 4,3 und 5,0 schwankende End-p_H ist so wenig charakteristisch für ihre Gruppenzugehörigkeit nach Lancefield, daß sich auf der von Avery vorgeschlagenen Methode der End-p_H-Bestimmung kein praktisch verwertbares Einteilungsverfahren für diese Krankheitserreger aufbauen läßt. Auch ist der durch Glukosespaltung hervorgerufenen sauren Reaktion nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse keine Bedeutung für die Abtötung hämolytischer Streptokokken in vivo beizumessen. Sch.

Yamàfuji, K., K. So und T. Kitano-Fukuoka (Japan), **Virus und Katalase.** (Biochem. Z. **315**, 411, 1943.)

Seidenraupenpolyedervirus und Zuckerrohrmosaikvirus reagieren mit der Katalase des Hahnenkamm-, Rüben- und Rettichsamens unter möglichst natürlichen Keimungsbedingungen in viel geringerem Maße wirkungssteigernd als auf das Atmungsvermögen. Dieses Versuchsergebnis steht im Einklang mit der bereits in der vorstehend referierten Untersuchung entwickelten Hypothese, daß das in der Zelle gebildete Wasserstoffperoxyd einige Zeit ungespalten bleibt, da durch die Vermehrung des Virus sich eine Katalasehemmung einstellt. Bei zerriebenem Samen und solchem, der unter weniger günstigen Versuchsbedingungen zur Keimung gebracht wird, bewirken die beiden Virusarten eine Steigerung der Katalaseaktivität ohne Beeinflussung der Atmungsintensität. In entsprechender Weise verläuft die Viruseinwirkung auf die Eier einer Seidenspinnerrasse, die niemals von einer Polyederkrankheit befallen wird. Wird aber eine gegenüber Polyedererkrankungen anfällige Seidenraupe mit dem Polyedervirus durch Injektion infiziert, so sinkt die katalatische Wirksamkeit der erkrankten Raupe bzw. Puppe gegenüber gesunden Kontrolltieren beträchtlich ab. Bemerkenswerterweise erfährt aber auch eine mit dem für sie apathogenen Mosaikvirus gespritzte Raupe eine Verminderung der Katalaseaktivität. Dasselbe gilt bei Polyedervirus für Versuchstiere einer nicht infizierbaren Rasse, so daß aus diesen Versuchsergebnissen geschlossen werden darf, daß auch ohne Krankheitsbefall eine spezifische Viruswirkung, vermutlich eine Vermehrung, zustande kommt. Daß es sich bei der Verminderung der Katalaseaktivität um eine Reaktion des Viruseiweißes handelt, geht daraus hervor, daß Blatteiweiß viel schwächer katalasehemmend wirkt. Sch.

Yamafuji, K., M. Fujii und T. Tmita-Fukuoka (Japan), **Über die sauerstoffaktivierende Wirkung des Hämoglobins.** (Biochem. Z. **315**, 419, 1943.)

Leitet man Luft durch ein mit 1 ccm Schichthöhe eines Hämoglobinpräparates gefülltes Glasfilter, so kann man die hierbei stattfindende Aktivierung des Luftsauerstoffs durch die Bildung von Chinon in einer in der Entfernung von 5 cm unterhalb

des Filters befindlichen 1proz. Hydrochinonlösung nachweisen. Bei längerem Kontakt des Hämoglobins mit der Luft erlischt die Sauerstoffaktivierung. Versuche über die Reaktivierbarkeit eines auf diese Weise inaktiv gewordenen Hämoglobins zeigen nun, daß die sauerstoffanregende Wirkung des Katalysators durch palladiumhaltiges $BaSO_4$ nach Schmidt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 409, 1919) teilweise wiederhergestellt wird. Aber auch durch Imprägnieren mit biologischen Dehydrierungssystemen wie Succinodehydrase + Natriumsuccinat, Lactigodehydrase + Kaliumlaktat oder Aldehyddehydrase + Acetaldehyd bewirken eine Regenerierung des auf obige Weise inaktivierten Hämoglobins. Die Sauerstoffaktivierung beruht nicht auf der Zweiwertigkeit des Fe in den Porphyrinverbindungen, denn außer dem reduzierten Hämoglobin weist auch aus inaktiv gemachten Hämoglobin mit Hilfe von Oxydationsmitteln hergestelltes Methämoglobin eine gewisse Regeneration der sauerstoffanregenden Wirkung auf. Es kann aber wahrscheinlich gemacht werden, daß das Sauerstoffaktivierungsvermögen an die Aktivität der Oberfläche des Katalysators gebunden ist, denn schon durch einfaches Ausfällen eines in Phosphatlösung aufgenommenen inaktiven Hämoglobins mit HCl und Alkohol wird die ursprüngliche sauerstoffaktivierende Wirkung teilweise wiederhergestellt, obwohl durch dieselbe Behandlung ein intaktes aktives Hämoglobinpulver an Aktivität einbüßt. Ebenso wird die aktive Oberfläche des Hämoglobins durch einfaches Beladen mit Gasen wie CO_2, N_2 oder H_2 beeinträchtigt. Sch.

VII. Technische Kolloidforschung

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Freytag, H.-Frankfurt a. M., **Untersuchungen über geblähte Gläser. I.** (Glastechn. Ber. **21**, 213, 1943.)

Schon diese allgemeinen Betrachtungen über die glasig erstarrten Blasensuspensionen sind sehr umfassend und nehmen Bezug zu den Kolloidsystemen von Wo. Ostwald und E. Manegold. Diese schaumartigen Gläser (nicht Schaumgläser!) entstehen:

1. Durch Einwirkung von in der schwerflüssigen oder erstarrten Glasmasse schmelzreaktionsbedingt enthaltenen („gelösten") Gasen.
2. Durch Einrühren, Einschlagen oder Einpressen von Gasen bzw. Dämpfen in die schmelzflüssige Glasmasse bestimmter Viskosität.
3. Durch thermische bzw. anders geförderte Gasentbindungsreaktionen anorganischer oder organischer Stoffe und Stoffgemische, die entweder a) dem Glasstoffgemenge zugefügt oder b) in sie eingerührt,
4. von einem Glaspulverdispersoid begrenzt werden.

Dieses vierte Verfahren wird als das eleganteste und aussichtsreichste gekennzeichnet. Hier führt der Verlauf vom Pulver-Mischdispersoid über ein Fritten- und Sinterdispersoid zum Hohlraumsystem. Auch Beziehungen zur Metallkeramik werden angeführt.
R. E. Lg.

d) Photographie.

Hess, B.-Berlin, **Gitteraufweitung und latentes Bild.** (Physik. Z. **44**, 245, 1943.)

Die mit steigender Röntgenbestrahlung eines AgBr-Films erst ansteigende, bei Beginn der Solarisation wieder abfallende Entwicklungsschwärzung ist nach Debye-Rückstrahlaufnahme begleitet von einer anfänglichen Gitteraufweitung des AgBr-Korns, der im zweiten Gebiet eine Gitterkontraktion folgt. Erstere wird durch eine Mischkristallbildung, letztere durch eine Ausscheidung zu deuten versucht.
R. E. Lg.

Hautot, A.-Lüttich, **Die Bildung des photographischen Bildes.** (Bull. Soc. roy. Sci. Liège **1942**, 238.)

Auf Grund von Versuchen mit dem Ferrooxalatentwickler werden Beiträge geliefert zu der bekannten Unterscheidung von an sich gleichen Silberkeimen, welche an der Peripherie und im Innern des AgBr-Korns liegen. [20 weitere Arbeiten, besonders auch über den Herschel-Effekt und die Solarisation aus der Schule des Verfassers, die im gleichen Bulletin 1941 und 1942 erschienen, fußen ebenfalls auf dieser Lehre von der „Dualität des latenten Bildes."]
R. E. Lg.

e) Färberei.

Hajo, **Die Erzielung gleichmäßiger Färbungen auf Zellulosefasern.** Melliands Textilber. **24**, 511, 1943.)

Der Salzzusatz zur substantiven Farbe begünstigt die Aggregation der Farbstoffteilchen und ihre Anziehung durch Nebenvalenzen der Faser. An der Fasergrenzfläche bilden sich aus den Aggregaten Farbstoffanionen, die in die Faser eindringen. Mit der Schnelligkeit dieser Vorgänge nimmt die Gefahr einer ungleichmäßigen Anfärbung zu. Dem kann man entgegenarbeiten durch anfänglichen geringeren Salzzusatz, besonders aber durch Egalisierungsmittel wie höhermolekulare Anionseifen, die durch ihre Kapillaraktivität die Aggregate zerteilen. Die Wirkung der farbstoffaffinen Egalisiermittel beruht darauf, daß sie vorübergehend eine lockere Verbindung mit dem Farbstoff eingehen, die dessen Affinität zur Faser vermindert. Erst in Berührung mit der Faser wird diese Verbindung wieder aufgehoben.

Manche Ungleichmäßigkeit ist nicht durch den Färber verschuldet, sondern durch Ungleichmäßigkeiten in der natürlichen oder künstlichen Faser.
R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Stöcklin, P., **Die Temperaturabhängigkeit der Rückprallelastizität kautschukelastischer Stoffe. I.** (Kautschuk **18**, 151, 1942.)

Mißt man die Rückprallelastizität kautschukartiger Stoffe mit dem Schobschen Pendelhammer im Temperaturbereich von rund —100 bis +100° C, so ist die erhaltene Kurve deutlich in 3 Bereiche aufzuteilen. Bei tiefen Temperaturen ist der Stoff zunächst kristallisiert und zeigt eine mit der Temperatur absteigende hohe Elastizität, die dann bei der sogenannten Einfriertemperatur ihr Minimum erreicht. Steigt die Temperatur weiter, so kommen wir in das Gebiet der Kautschukelastizität. Die Rückprallelastizität strebt einem neuen, wenn auch viel geringeren Höchstwert zu, um dann wieder erneut abzufallen. Vergleicht man diese Kurve mit anderen, die auf Grund elektrischer, dynamischer und thermischer Einwirkungen auf Kautschuk erhalten wurden, so ist eine deutliche Übereinstimmung dieser Kurven mit der der Rückprallelastizität zu beobachten. Dies kann ohne weiteres aus der Kuhnschen Theorie der Kautschukelastizität abgeleitet werden, wie es vom Autor ausführlich, unter Zuhilfenahme des Federkolbenmodells, getan wird.
H.-J. Orthmann.

Kluckow, P.-Berlin-Dahlem, **Über Grenzwerte für gummifeindliche Bestandteile in Gummierungen.** (Kautschuk **18**, 158, 1942.)

Es wird klar herausgestellt, daß trotz aller

Schwierigkeiten für die Textilindustrie an dem Maximalgehalt für Kupfer plus Mangan von 0,002 Proz. für in Kautschukerzeugnisse einzuarbeitende Gewebe festgehalten werden muß. Eine größere Toleranz würde einen zu hohen Ausschuß an Kautschukgegenständen liefern, da die Ursachen, die zur Aktivierung des Metalles führen, noch zu wenig erforscht sind. Auch darf der Kautschuk nicht zu lange mastifiziert werden, da er sonst zu sauerstoffanfällig wird und ferner wäre zu erwägen, ob nicht in gleicher Weise, wie für das Metall, ein Höchstgehalt an „Fett" vorzuschreiben sei, da die in diesem Namen zusammengefaßten Stoffe, wie Fettsäuren, Wachse, Paraffine und Seifen von wesentlichem Einfluß auf die Haltbarkeit und Metallanfälligkeit des Kautschuks sind.
H.-J. Orthmann.

Mackay, J. G., J. G. Andersen und E. R. Gardener, **Untersuchungen über die Hysterese von Reifen-Mischungen.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 296, 1942.)

Bei Untersuchungen von Kautschukmischungen im Goodrich-Flexometer unter Bestimmung der frei werdenden Wärme stellen sich folgende Ergebnisse heraus. Bei gleicher Vulkanisationszeit nimmt die Temperatur der Probe mit der Länge der Amplituden, der Probengröße und der Biegehäufigkeit zu. Unter Konstanthaltung dieser Bedingung läßt sich daher eine beste Vulkanisationsdauer ermitteln, bei der die geringste Erwärmung auftritt. Bei Verkleinerung der Schwingungsweite oder der Probengröße nehmen die meßbaren Unterschiede ab. Dies macht sich vor allem in einem Frequenzbereich von 1450—830 Wechseln bemerkbar. Bei weiterer Verringerung der Schwingungszahl vergrößern sich die Differenzen wieder. Diese Beobachtungen stimmen also gut mit den bereits aus der Praxis bekannten Erscheinungen überein. Ein zu langes Walzen der Laufflächenmischungen steigert ihre Neigung zur Wärmeerzeugung, während ihn im Gegensatz hierzu sowohl ein thermischer Abbau als auch ein geringer Schwefel- und Beschleuniger-Gehalt herabsetzt. Auch haben die Spezialbeschleuniger die zur Erzielung einer hohen Abreibefestigkeit dienen, keine geringere Wärmeentwicklung als das Merkaptobenthialzol. Sie sind im Gegenteil diesem Beschleuniger bei Laufflächenmischungen nicht überlegen. Auch die Oberflächenrißverhinderer bringen, verglichen mit den normalen Antioxydationsmitteln, keinerlei Verbesserungen mit sich. H.-J. Orthmann.

Demongeot, A., und J. Le Conte, **Der Kok-Saghyz-Kautschuk.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 301, 1942.)

In den USSR. wird Taraxakum Kok-Saghyz in größerem Maßstabe zur Kautschukgewinnung angebaut, da sein Saft rund 2 Proz. Kautschuk enthält. So war die für 1942 in Südrußland und Turkestan geplante Anbaufläche rund 50000 Hektar. Des weiteren wird ausführlich über Anbau, Pflege und Ernte berichtet und vor allem der Prozeß der Kautschukgewinnung eingehend beschrieben. Das so gewonnene Produkt kann zu sämtlichen Kautschukerzeugnissen wie Autoreifen, Schuhsohlen und Gummiband verarbeitet werden und steht in seiner Qualität den Erzeugnissen aus Naturkautschuk kaum nach.
H.-J. Orthmann.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Staudinger, M., **Chemische Anatomie des Holzes.** (Holz Roh-Werkstoff **5**, 193, 1942.)

Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit 6proz. H_2SO_4 und Kupferoxyd-Ammoniak gelingt es, aus Holzschnitten die Holzpolyosen und die Zellulose so zu entfernen, daß das übrigbleibende Lignin die zusammenhängende Struktur bewahrt. Bei „Skelettsubstanzschnitten" aus reiner Zellulose oder aus den Holzpolyosen ist jedoch noch mit Verquellungen zu rechnen. Immerhin lassen sich auch jetzt schon Unterschiede im Aufbau der Laub- und Nadelhölzer mit diesen Restformen nachweisen. Die Notwendigkeit der scharfen chemischen Eingriffe weist darauf hin, daß Zellulose und Lignin im Holz durch Hauptvalenzen gebunden sind. R. E. Lg.

Wurz, O., **Veränderung von Papierhalbstoffen durch Kollergangarbeit.** (Papierfabr. **41**, 45, 1943.)

Es treten keine Fibrillierungen, wohl aber Oberflächenveränderungen ein, welche die Reißfestigkeit herabsetzen. Je weiter der Halbstoff veredelt ist, desto mehr widersteht er. Die Saughöhe steigt erst, um bei längerem Kollern abzusinken. R. E. Lg.

Gieseking, E.-Berlin-Zehlendorf, **Putz- und Holzbehandlung durch Anstrich.** (Lack-Farben-Ztg. **1943**, 89.)

Richtlinien des Fachausschusses. Im Gegensatz zu Eisen, Beton usw. hat Holz anfangs noch ein starkes Eigenleben: Quellen, Schwinden, Reißen. Bei öligen Schutzanstrichen stört die Erfüllung der Poren des frischen Holzes mit Wasser. Dagegen begünstigt dieser Wassergehalt das Eindiffundieren der gegen Fäulnis, Insektenfraß und Feuer angewandten Salze. Wegen der beschränkten Saugfähigkeit muß man diese allerdings oft in Pastenform anwenden.
R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Riehm, **Minderung des Fließens von Teermassen unter Druck.** (Teer u. Bitumen **41**, 74, 1943.)

Der zum Verkleben von Pappen benutzte Teer kommt besonders bei steilen Dächern oft zum Fluß. Der oft vorgeschlagene Zusatz von Mineralstoffen hat keine Verbesserung gebracht. Bewährt hat sich dagegen ein Zusatz von mindestens 15 Proz. Braunkohlenbitumen. R. E. Lg.

Haegermann, **Beton und Bitumen.** (Asphalt u. Teer, Straßenbautechn. **43**, 85, 1943.)

Nicht nur durch Anstrich, sondern auch durch Zugabe von feinverteilten Bitumen zum Beton wird die Wasserdurchlässigkeit vermindert. Die Elastizität wird nicht vermehrt. Dagegen steigen Elastizität und Plastizität einer Splitlage, wenn man seine Teile mit Bitumen umhüllt. R. E. Lg.

Wagner, H.-Stuttgart, **Der Einfluß der Pigmente auf die Bindemittelhaltbarkeit.** (Lack-Farben **1943**, 203.)

Die nach 3jähriger Bewitterung aufgestellten Sätze gelten größtenteils nicht mehr nach 12jähriger. Häufiger wird das System durch das Pigment stabilisiert als umgekehrt. Reines Standöl übertrifft andere Bindemittel (unter denen damals allerdings die Alkydharze noch fehlten). Durch Mischung mit 25 Proz. Standöl wird aber Leinöl nicht verbessert.
R. E. Lg.

Stäger, H., und H. Künzler, **Emulsionen für die Metallbearbeitung.** (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **9**, 69, 1943.)

Meist handelt es sich um Wasser-in-Öl-Emulsionen. Ihre korrodierende Wirkung hängt stark ab vom Bearbeitungsgrad des Werkstücks.
R. E. Lg.

Delarozière, F., **Die aliphatischen Sulfonate und ihre verschiedenen Anwendungen.** (Rev. Produits chim. **46**, 145, 1943.)

Das französische Patent 849393 enthält allein 60 Verwendungsmöglichkeiten, besonders solche in der Textilindustrie. Oberhalb p_H 7 geben sie Emulsionen von Öl in Wasser, unterhalb p_H 7 solche von Wasser in Öl. Durch p_H-Änderung kann man also eine Umkehr der Emulsion herbeiführen. Meist sind 10 bis 15 g Sulfonat zum Emulgieren von 100 g Öl genügend. In gewissen Fällen muß man aber bis zu 50 g gehen. Die Herstellung von Zellstoffen aus Holz wird durch sie gefördert. Für die Flotation kommen hauptsächlich die aliphatischen Sulfonatderivate des Paraffins und der Mineralöle in Betracht. In der Photographie bringen sie einen gleichmäßigeren Auftrag der Emulsionen auf die Unterlagen.

R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Wagner, C.-Darmstadt, **Über das Zusammenwirken von Strömung, Diffusion und chemischer Reaktion bei der heterogenen Katalyse.** (Z. physik. Chem. Abt. A **193**, 1, 1943.)

An einem körnigen Katalysator mit so vielen Poren, daß der größte Teil seiner Oberfläche in den Poren liegt, ströme fortlaufend ein umsatzfähiges Gasgemisch vorbei. G. Damköhler (ebenda **174**, 222, 1935) u. a. hat das Problem bearbeitet, ob auch die Oberfläche im Innern von Poren des Katalysators ausgenutzt wird. Im Gegensatz zu ihm kommt Wagner zu dem Ergebnis, daß selbst bei den großen Katalysatorkörnern der technischen Ammoniakkatalyse ein wesentlicher Konzentrationsunterschied zwischen strömendem Gas und den Poren im Innern der einzelnen Katalysatorkörner nicht vorhanden ist. Kornzerkleinerung würde deshalb die Ausbeute nicht vermehren. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Ströder, J.-Düsseldorf, **Untersuchungen über Permeabilitätsprobleme bei diphtherischer Intoxikation.** (Erg. inn. Med. **62**, 532, 1942.)

Die Aufnahme von Nilblau, Methylenblau oder Neutralrot durch die roten Blutkörperchen ist unverändert. Obgleich die seröse Entzündung im Sinne von Eppinger eine erhöhte Durchlässigkeit der Blutgefäße für Serumeiweiße anzeigt, verlassen die kolloiden Farbstoffe Trypanblau, Trypanrot und Kongorot die Blutgefäße langsamer als beim gesunden Tier. Das gilt auch vom kleinmolekularen sauren Farbstoff Fluoreszein-Natrium [das sich übrigens an Serumeiweiß anlagert; Ref.]. Bei den ergebnislosen Deutungsversuchen durch gesteigerte Adsorption in der Gefäßwand, durch veränderte Aufnahme im Retikuloendothel usw. herrscht die Ansicht vor, daß sich trotz der Auflockerungen der Gewebe durch die Entzündung die Hauptsache als reine Diffusion abspiele. R. E. Lg.

Ströder, J.-Düsseldorf, **Untersuchungen über die Permeabilität der Leberkapillaren bei toxischer Diphtherie.** (Z. Kinderheilk. **63**, 288, 1942.)

Bei Erörterungen über die allgemein wichtige Frage, ob nicht nur im pflanzlichen, sondern auch im tierischen Organismus kapillare Flüssigkeitsbewegungen vorkommen (wobei nicht die unter Druck in den Blutgefäßen erfolgenden gemeint sind), wurde auf die Disseschen Räume in der Leber hingewiesen. Deshalb ist der Bericht von Ströder wichtig, weil er mit Hueck u. a. an die Möglichkeit denkt, daß es bei der Entwässerung vor der Einbettung in Paraffin oder Zelloidin entstandene Artefakte seien.

[Unter pathologischen Verhältnissen könnte Synärese des Gewebes dazu führen. Dem Quellungsstadium des Ödems folgt gewöhnlich ein solches, in welchem man das nicht mehr durch Quellung gebundene Wasser mit löslichen Begleitstoffen zwischen den Zellen findet. Die dieses aufnehmenden Hohlräume entstanden durch die gleiche Entquellung. Ref.] R. E. Lg.

Bauer, K. F.-München, **Beitrag zur Frage der „Silbergranula" im Zytoplasma.** (Z. wiss. Mikroskopie **59**, 142, 1943.)

Die Annahme anderer, daß es sich um einen Nachweis von Vitamin C handele, wird abgelehnt, weil sie sich auch im nichtlebendfrischen, mit Formol fixierten Gewebe finden. [Allerdings wurde gerade zu diesen Versuchen ammoniakalische Silberlösung statt der sauren benutzt. Dadurch könnten Reduktionen eintreten, die bei letzterem ausgeblieben wären. Ref.] Es wird angenommen, daß die Silbergranula dem Golgi-Apparat (Chr. G. Hirsch), den Neurosomen (Held) und den Altmannschen Granula entsprechen. Als bemerkenswert wird hingestellt, daß entweder präformierte Granula des Neuroplasmas oder Neurofibrillen dargestellt werden, nicht aber beide zusammen. „Das Silbersalz bevorzugt innerhalb der Zelle entweder das eine oder das andere, nicht aber beide zugleich." [Der Berichterstatter glaubt hierfür Kolloid-Beih. **3**, 1, 1911, mit dem Begriff des minimalen Vorsprungs eine Erklärung gegeben zu haben.] R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Krannich, W.-Ludwigshafen, **Schilder aus wärmebildsamen Kunststoffen.** (Kunststoffe **33**, 69, 1943.)

Die zur Gruppe der thermoplastischen Kunststoffe gehörigen Werkstoffe Vinidur und Astralon sind infolge ihrer guten Wetter- und Chemikalienbeständigkeit für Schilder und Schriften besonders geeignet. Die Herstellung und Prägung wird kurz beschrieben und darauf hingewiesen, daß sie vor allem zur Kennzeichnung von im Boden verlegten Kabeln Verwendung finden können.

H.-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der Chemie. Von A. F. Holleman. Erster Teil. Anorganische Chemie, völlig neu bearbeitet von E. Wiberg. 22. und 23. Auflage mit 154 Figuren. (Berlin 1943, Walter de Gruyter & Co.) Preis geb. RM 14.—.

Das Lehrbuch von Holleman, von dem nunmehr die 22./23. Auflage vorliegt, war von jeher wegen seiner leichtfaßlichen Darstellung bei den Studenten besonders beliebt. Es ist selbstverständlich, daß bei einem so alten Buche einmal eine grundlegende Neubearbeitung erforderlich wird. Diese hat E. Wiberg besorgt und, wie man als Gesamturteil zusammenfassen kann, mit ausgezeichnetem Erfolge. Das Buch stellt jetzt wieder eine innerlich geschlossene Einführung in die anorganische Chemie dar. Die Darstellung ist flüssig; allerdings verlangt das Buch vom Leser vom Anfang an intensive Mitarbeit, was jedoch durchaus als Vorteil gewertet sei.

Das Buch weicht in manchem vom Herkömmlichen ab. So wird z. B. das Periodische System — E. Wiberg nennt es wie H. Biltz sprachlich richtiger „Periodensystem" —, in einer gekürzten Form benutzt, in das die Übergangselemente und Lanthaniden gewissermaßen als Teilsysteme nachträglich eingeschoben werden. Das ist für den Anfang sicherlich vorteilhaft, um die Übersicht zu erleichtern, als Gesamtzusammenfassung hält es der Referent für weniger geeignet, da so wichtige Zusammenhänge (z. B. Zn-Ga!) zerrissen werden. Kennzeichnend sind ferner verschiedene Kapitel über moderne physikalische Fragen, die zum überwiegenden Teil gut gelungen sind. Dabei wird zum Teil allerdings nicht sehr auf die Begründung der Grundlagen eingegangen, sondern nur der Hinweis gegeben: vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie! Die Ergebnisse dieser Kapitel werden dann laufend im Text benutzt. So z. B. wird die in Deutschland nicht soviel wie im Ausland benutzte Brönstedsche Theorie der Säuren und Basen gegeben, freilich etwas verkrampft; denn warum soll bei Anionenbasen wie KOH der nicht feststellbare Protonenübergang $OH^- + H_2O = OH_2 + OH^-$ überhaupt stattfinden? Ferner werden die sonst in anorganisch-chemischen Lehrbüchern weniger benutzen Redoxpotentiale mit viel Geschick verarbeitet.

Weniger befriedigend sind die Absätze über den Atombau, der etwas sprunghaft und nicht fehlerfrei ist, und der über die dem ganzen Buch zugrunde liegende Elektronentheorie der Valenz. Der Verfasser überschätzt ohne Zweifel die Oktetttheorie; Formeln wie S. 218 werden wohl kaum noch ernst genommen. Leider ist bei diesen Fragen die jetzt allgemein übliche Formulierung (Bindestrich gleich Elektronenpaar) nicht konsequent genug durchgeführt, sondern es wird gelegentlich der Bindestrich auch für eine Ionenbindung benutzt; so kommt es, daß z. B. die Formel C ≡ O als Ausdruck der Elektronenformel :C: : :O: angegeben wird; den meisten Chemikern wird diese Formel unverständlich sein. Was man in dem Buch vermißt, ist eine etwas eingehende Behandlung der Fragen, die mit dem festen Zustande zusammenhängen; so findet man z. B. über Kristallstrukturen recht wenig. Ferner vermißt man neben der eingehenden Behandlung der theoretischen Fragen etwas die Bezugnahme auf die praktische Durchführung der Versuche und die dabei auftretenden Schwierigkeiten. So wird z. B. ein Satz wie: „Die Darstellung des (Vanadin)-Metalls gelingt durch Reduktion von Vanadinpentoxyd mit Aluminium oder Kalzium", dem Anfänger den Eindruck erwecken, als ob hier eine leicht zu bewältigende Aufgabe vorliegt; in Wirklichkeit liegt hier eine voll befriedigende Lösung noch nicht vor.

Neben diesen grundsätzlichen Bemerkungen könnten noch mancherlei kleine Wünsche vorgebracht werden, was an dieser Stelle zu weit gehen würde. Alles in allem kann das Lehrbuch warm empfohlen werden; es stellt eine erfreuliche Bereicherung der deutschen Lehrbuchliteratur dar. Bei einer sicher bald erforderlichen Neuauflage wird sich der Verfasser — neben den schon besprochenen Problemen — einer Frage besonders annehmen müssen, die absichtlich zuletzt genannt sei: Die der Nomenklatur. Es geht nicht an, daß heute noch in einem Anfängerlehrbuch, für das eine weite Verbreitung vorauszusehen ist, diese Frage nach der gewiß sehr schätzenswerten persönlichen Meinung des Autors behandelt wird. Die Frage der Namen ist entschieden und muß nun auch einheitlich behandelt werden. Vor allem geht es nicht, daß ein Autor nun wieder neue Namen erfindet. Hier muß mit allem Nachdruck schon für die nächste Auflage Abhilfe gefordert werden. W. Klemm (Danzig).

Organische Elektrochemie. Von Prof. Dr. Fr. Fichter. (Die chemische Reaktion, herausgegeben von Prof. K. F. Bonhoeffer, Band VI.) 8°. XI, 359 Seiten. (Dresden 1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 38.—, geb. RM 40.—.

Inhalt: I. Einleitung. — II. Herstellung der zur Elektrolyse geeigneten Lösungen. — III. Elektroden. — IV. Sauerstoffüberträger und Wasserstoffüberträger. — V. Die technische Anwendung der organischen Elektrochemie. — VI. Die Elektrolyse der organischen Säuren. A. Allgemeiner Teil. B. Spezieller Teil. — VII. Enolate und metallorganische Verbindungen an der Anode. VIII. Elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen unter Einführung von Sauerstoff oder Entfernung von Wasserstoff. A. Allgemeiner Teil. B. Spezieller Teil. — IX. Elektrochemische Substitution. A. Allgemeiner Teil. B. Spezieller Teil. — X. Elektroreduktion der Nitroderivate. A. Allgemeiner Teil. B. Spezieller Teil. — XI. Reduktion von Verbindungen, in denen Sauerstoff mit Kohlenstoff verknüpft ist, und analoge Reaktionen. A. Allgemeiner Teil. B. Spezieller Teil. — XII. Endsubstituierung. A. Allgemeiner Teil. B. Spezieller Teil.

Die vorstehende Monographie betrifft ein Gebiet, worüber seit 30 Jahren, seit dem Erscheinen des von Moser und Haber verfaßten Buches „Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie", in deutscher Sprache keine entsprechende zusammenfassende Darstellung erschienen ist. Es ist daher außerordentlich zu begrüßen, daß der Verfasser, der an den vielen seither bearbeiteten Problemen der organischen Elektrochemie tatkräftig mitgewirkt hat, eine zusammenfassende Darstellung in übersichtlicher und gedrängter Form übernommen hat. Das Thema umfaßt gleichzeitig theoretisch interessante und zu einem beachtlichen Teil auch technisch wichtige Übergangserscheinungen zwischen der zur physikalischen Chemie zu rechnenden Elektrochemie und der theoretischen und präparativen organischen Chemie. In vieler Hinsicht spielen auch ausgesprochene Probleme der Grenzflächenchemie herein. Welche große Bedeutung die Fülle von Erscheinungen der organischen Elektrochemie beispielsweise für die physikalische Chemie hat, geht aus den bereits einleitend erwähnten interessanten Parallelen mit den wichtigen Überspannungserscheinungen an Kathoden und Anoden hervor. Trotz ungezählter experimenteller Teilergebnisse und zahlreicher, sehr verschiedenartiger theoretischer Erörterungen auf diesem Gebiet und bei aller Würdigung der hierbei aufgewandten Mühe kann von einer umfassenden Klärung dieser Abweichungen von den reversiblen Vorgängen selbst an einfachen Elektroden noch nicht gesprochen werden. Um so wichtiger ist es, wenn ein umfangreiches Tatsachenmaterial der organischen Elektrochemie zusammengefaßt und für eine Mitverwertung bei der weiteren Bearbeitung der allgemeinen Elektrodenvorgänge zur Verfügung gestellt wird. Der große Umfang des Inhaltes und das anerkennenswerte Verdienst des Verfassers gehen auch daraus hervor, daß weit mehr als 1000 Autoren zitiert und mehr als 4000 organische Verbindungen behandelt sind. Es ist verständlich, wenn sich der Autor nicht allzu weit in die Erörterung der allgemeineren Theorien einläßt und mehr die experimentellen Tatsachen in den Vordergrund rückt. Er vertritt dabei den Standpunkt,

daß alle elektrochemischen Oxydationen und Reduktionen nicht wesensverschieden sind von den rein chemischen Reaktionen, hält sich aber von einer Übertreibung dieser Parallelität fern. Wenn, damit im Zusammenhang stehend, nach einer Zeit überschwenglicher Begeisterung für elektrochemische Methoden in der Technik eine gewisse Ernüchterung gefolgt ist, so konnte dies für den Gesamtfortschritt nur nützlich sein. Für jeden, der an der Entwicklung dieses Grenzgebietes im allgemeinen oder an einer der außerordentlich zahlreichen präparativen Einzelheiten interessiert ist, stellt diese auf Anregung des verdienstvollen Herausgebers der Monographiesammlung entstandene und von dem Verlag in bewährter und, gemessen an den Zeitumständen, vorzüglicher Ausstattung herausgebrachte Monographie eine unentbehrliche Bereicherung des Schrifttums dar.

E. Lange (Erlangen).

Praktische Physik zum Gebrauch für Unterricht, Forschung und Technik. Von F. Kohlrausch. Unter Mitwirkung zahlreicher Mitarbeiter herausgegeben von F. Henning. 18., neubearbeitete Auflage. Band I, VI, 535 Seiten, mit 298 Abbildungen. Band II, VI, 578 Seiten, mit 328 Abbildungen. Format Gr.-8°. (Leipzig 1943, B. G. Teubner.) Preis für beide Bände geb. RM 35.—. (I/II wird nur zusammen abgegeben.)

Nachdem im Jahre 1935 das bekannte Buch von F. Kohlrausch „Praktische Physik" in einer 17. Auflage eine grundlegende Umarbeitung erfahren hatte, ist es in der 18. Auflage weiter in dem einmal angestrebten Sinn umgearbeitet worden. In der 17. Auflage war noch das alte Ziel gestellt, nicht nur den jungen Anfänger und Studenten der Physik in die praktische Arbeit einzuführen, sondern auch dem in der Industrie tätigen Physiker bei der Ausübung seines Berufes behilflich zu sein und auch den gereiften Forscher bei der Lösung wissenschaftlicher Fragen zu beraten. Diese vielseitigen Ziele sind tatsächlich wohl niemals ganz erreicht worden. Mehr und mehr mußte aus dem Anfängerunterricht in den praktischen Übungen an den Hochschulen und Universitäten der Kohlrausch verschwinden, weil der junge Student mit ihm doch nicht zurechtkam und das Buch eigentlich erst im fortgeschrittenen Praktikum und mehr noch später bei der eigenen wissenschaftlichen Arbeit hinzugezogen wurde. Hier allerdings stellte es dann eine unersetzliche Hilfe dar. Aus dieser Erkenntnis heraus ist in der neuen 18. Auflage gegenüber den früheren Auflagen insofern eine wichtige Änderung eingetreten, als auf dem Gebiet des Physikunterrichts für Anfänger und der klassischen Experimentalphysik wesentliche Einsparungen vorgenommen wurden. Das Buch stellt also heute mehr denn je ein Nachschlagewerk und Hilfsmittel für den wissenschaftlichen Arbeiter auf physikalischen Gebieten dar. Durch den obenerwähnten Verzicht und die Beschränkung auf dieses Ziel, die modernen physikalischen Meßmethoden in anschaulicher Form und mit genügend Literaturhinweisen zusammenzustellen, hat das Buch gegenüber früheren Auflagen an Einheitlichkeit wesentlich gewonnen. Es muß als ein großes Verdienst des Herausgebers angesehen werden, daß trotz der großen Zahl von 25 Mitarbeitern, die fast alle der Physikalisch-Technischen-Reichsanstalt angehören, die Abfassung des Buches einen durchaus einheitlichen Eindruck macht. Durch die Zusammenarbeit mit einer Reihe von Fachmännern aus der Industrie kommen auch die Erfahrungen dieser Seite neben denen der P.-T.-R. weitgehend zum Ausdruck. Nur die rein technischen Fragen, die ursprünglich in einem besonderen Abschnitt speziell für den technischen Physiker behandelt werden sollten, sind nicht gesammelt, sondern in vielleicht etwas kurzer Form bei den einzelnen Abschnitten und Versuchsanordnungen verstreut enthalten. Das Buch umfaßt heute rund 1100 Seiten in 2 Bänden, von denen der erste Band nach einem einleitenden Kapitel über die Maßsysteme und über die Methodik der Auswertung von Beobachtungen die Abschnitte „Mechanik und Akustik", „Zustandsgrößen und Wärme" und „Optik" enthält, während der zweite Band die Kapitel „Elektrizität und Magnetismus", „Korpuskeln und Energiequanten" und die für den gesamten Inhalt notwendigen 80 Tabellen enthält. Besonders die Kapitel über Akustik, Röntgenstrahlen und Radioaktivität wurden stark erweitert und Abschnitte über tiefe Temperaturen und kosmische Ultrastrahlung (Höhenstrahlung) neu aufgenommen. Die Kriegsumstände bedingen es, daß der Inhalt des Buches im wesentlichen dem Stand der Forschung vom Sommer 1940 entspricht, wenn auch während der Korrektur noch in einigen Abschnitten inzwischen notwendige Ergänzungen hinzugefügt worden sind. Physikalische Meßmethoden werden heute beinahe auf allen Gebieten der Naturwissenschaften und Technik benötigt. Für alle diese Forschungen stellt der vorliegende Kohlrausch „Praktische Physik" ein unersetzliches Hilfsmittel dar.

E. G. Steinke (Freiburg).

Laboratoriumsbuch für die Leim-Industrie. Von Dr. phil. Erich Lehmann. (Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien, Bd. XXXVI). VIII/51. 8°. (Halle 1941, Wilhelm Knapp.) Brosch. RM 3.—, geb. RM 4.—.

In diesem klar und übersichtlich verfaßten Heft der bekannten Knappschen Sammlung sind die qualitativen, quantitativen, physikalischen und technischen Prüfungen der bisher gebräuchlichsten Leimarten behandelt. Den größten Raum nimmt die Untersuchung der Kaseinarten und Kaseinleime ein; aber auch von den meisten andern Klebstoffarten sind die für den Pratiker wichtigen Prüfungen beschrieben. Es dürfte sich empfehlen, bei einer neuen Auflage auch die in der vorliegenden nur nebenher oder gar nicht erwähnten neueren Klebstoffe aus Kunstharzen und aus Zellulose zu behandeln.

B. Rassow (Leipzig).

Patent-Teil.

Die Patentlage auf dem Gebiete der Hartmetalle.*)

Von Dipl.-Chem. Dr.-Ing. Bruno Waeser (Strausberg b. Berlin).

(Eingegangen am 2. Januar 1944)

Im August bzw. im September des Jahres 1900 erschien im Engineering Record bzw. in Stahl und Eisen eine Notiz[1]), die besagte, daß die Bethlehem Steel Co., bei der die Werkstätten zur mechanischen Bearbeitung der Schmiedestücke nicht mehr ausreichten, erfolgreiche Versuche abgeschlossen habe, die Leistung der einzelnen Drehbank zu verbessern.

*) Vgl. W. Machu, Kolloid-Z. **88**, 373; **89**, 92 (1939). [1]) Der Start in Leipzig, Essen 1940, 21.

Nach Zerspanung von 200 Tonnen Stahl mit einem Kostenaufwand von 100000 Dollar ergab sich im Oktober 1898 bei 2,717 m Schnittgeschwindigkeit, 5,84 mm Tiefe und 21,3 mm Breite des Schnitts eine Leistung von 11,63 kg je Stunde, im Mai 1899 bei 6,629 m Schnittgeschwindigkeit, 7,11 mm Tiefe und 21,3 mm Breite eine Leistung von 30,41 kg und im Januar 1900 bei 8,380 m Schnittgeschwindigkeit, 7,60 mm Tiefe und 27,4 mm Breite eine Leistung von 51,21 kg je Stunde. Die dazu benutzten Stahlsorten verloren ihre Härte auch im rotwarmen Zustand nicht. Es handelte sich um die ersten wolframlegierten Schnelldrehstähle, die man damals durchweg Rapidstähle nannte. Sie waren bei hohem Wolframgehalt und sehr großen Härten (bis Temperaturen von 1250 bis 1300 Grad) selbst bei 600 Grad noch durchaus schnittfähig. Merkwürdigerweise setzten sich diese Stähle, die zuerst auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900 gezeigt worden sind, nicht ohne weiteres durch. Sie bewirkten jedoch, daß der Werkzeugmaschinenbau vielseitiger wurde. Zuerst hatte Amerika um die Mitte des vorigen Jahrhunderts angefangen, die Märkte der Welt mit weit billigeren und trotzdem besseren Maschinen und Geräten zu versorgen, als sie Deutschland und Europa damals herzustellen vermochten. 30 Jahre hindurch kämpfte insbesondere die deutsche Werkzeugmaschinentechnik einen harten, entsagungsvollen Kampf gegen die nordamerikanische Industrie. Es gelang während dieser Zeit besonders in den Industriebezirken von Berlin, Sachsen und Württemberg den Vorsprung der Nordamerikaner einzuholen und zu überflügeln. In dieser Beziehung bedeutete die Einführung der neuen Schnelldrehstähle einen wesentlichen Impuls, der sich dann auf die Maschine als Ganzes (Antrieb, Lager, Kraftübertragung usw.) auswirkte. Der bahnbrechende Fortschritt Deutschlands wird dann zu Anfang dieses Jahrhunderts immer deutlicher, um im Laufe der ersten vier Jahrzehnte zum endgültigen Siege zu führen!

Bis zu Anfang des ersten Weltkrieges hat man den Schnelldrehstählen immer mehr Wolfram zugesetzt und ist schließlich bis über 25 Proz. gekommen. Daneben tauchten 1909 die Vanadinstähle und 1912 die Kobaltstähle auf, die z. B. 16,1 Proz. W, 1,1 Proz. V und 5,1 Proz. Co enthielten. Diese Fortschritte bewirkten eine weitere Steigerung der Rotgluthärten und der Leistungsfähigkeiten der Stahlsorten. Der erste Weltkrieg brachte infolge des knapp werdenden Wolframs insofern Änderungen, als dieses ganz oder teilweise durch Molybdän ersetzt wurde (auf 1 Mo = 2—3 W). Da die neuen Schnelldrehstähle naturgemäß teurer sein mußten als die üblichen Kohlenstoffstähle, ging man bereits nach 1900 dazu über, die mit Schneiden zu versehenden Stücke so herzustellen, daß nur erstere aus Schnelldrehstählen bestanden, die auf das eiserene Hauptwerkstück aufgeschweißt wurden. Unter dem Zwang des ersten Weltkrieges wurde dann dieser Zweig der Technik zu hoher Vollkommenheit entwickelt. Die sich dabei ergebenen Erfahrungen sind später der späteren Verwendung von Hartmetallen hervorragend zugute gekommen.

Das Hartmetall hat die von den Schnelldrehstählen eingeleitete Entwicklung recht eigentlich erst zur vollen Entfaltung gebracht. Die Einflüsse, die das Hartmetall auf die Entwicklung der Werkzeugmaschinen bzw. des gesamten Maschinenbaus ausgeübt hat und ausübt, sind sehr tiefgreifend. Das Hartmetall kennt keine Temperaturgrenzen wie der Schnelldrehstahl. Seine Schnittgeschwindigkeit ist, sofern es Maschinen und Werkstoff zulassen, an sich unbegrenzt steigerungsfähig. Im Jahre 1927 zeigte man auf der technischen Messe in Leipzig öffentlich das erstemal ein echtes Hartmetall und nannte es, da es so hart wie Diamant ist, Widia. Es wurde bald bekannt, daß es sich bei diesen Hartmetallen um Schwermetallkarbide, insbesondere um Wolframkarbide, handelte. Der Versuch, solche Karbide in reinem Zustand ohne Metallbeimengungen zu gießen, führte nicht zum Ziele, weil die Formkörper zu hart und zu spröde waren. Erst durch Anwendung von metallkeramischen Verfahren gelang es, geeignete Körper aus solchen Karbidpulvern durch Sinterung herzustellen. Aber selbst dieser Vorgang machte wegen der sehr hohen Sintertemperatur noch immer ungeheure Schwierigkeiten, die man erst durch Zusatz geringer Mengen von solchen Metallen meistern konnte, deren Schmelzpunkt tiefer lag. Die neuen Massen zeigten nicht mehr die Sprödigkeit der reinen Karbide und erwiesen sich zur Verwendung als Schneidstahl und Schneidwerkzeug wohl geeignet. Das gesinterte, hilfsmetallhaltige Wolframkarbid erblickte in der „Studiengesellschaft Osram G. m. b. H., Berlin" das Licht der Welt. Von hier aus übernahm es die Firma Krupp, die den Werkstoff vervollkommnete, ihn industriereif machte und ihn, wie gesagt, auf der technischen Messe bzw. der Baumesse in Leipzig 1927 ausstellte; vgl. F. Skaupy, Z. Elektrochemie **33**, 491 (1927). Bald nachdem stieg der Monatsabsatz bereits auf einige 100 kg, um sich jedoch sehr rasch zu vervielfachen. Bei den heute in erster Linie verwendeten Hartmetallen ist der Härteträger vornehmlich das Wolframkarbid mit Kobalt oder Nickel und neuerdings auch Molybdän, Vanadin und Bor als Bindemetall. Das Sintern erfolgt ohne oder mit Druckanwendung in elektrischen Öfen. Die Formgebung geschieht meist zwischen Vor- und Fertigsintern. Außer Widia ist Volomit bekannt geworden, das 4 Proz. C, 93 Proz. W, 2 Proz. Mo und als Rest Fe enthält.

Vorläufer der Hartmetalle waren die Stellite, die etwa um 1907 herum auf den Markt gekommen sind. Sie übertreffen die Schnelldrehstähle, reichen aber nicht an die Hartmetalle heran. Es handelt sich dabei um gegossene Legierungen, die z. B. 2—4 Proz. C, 35—55 Proz. Co, 25—33 Proz. Cr, 10—25 W und 0—10 Proz. Fe enthalten. Bei einem spezifischen Gewicht von etwa 8,5 ist ihre Härte auch bei höheren Temperaturen wenig veränderlich. Die Stellite, zu denen Legierungen wie Akrit, Caedit usw. gehören, finden hauptsächlich in Amerika für Schneidwerkzeuge, Erdbohrer, Transportschnecken, Ringmühlen oder dgl. Anwendung, aber auch die chemische Industrie bedient sich ihrer, weil manche Sorten von Salzsäure und Königswasser nicht oder kaum angegriffen werden. Es wurde schon erwähnt, daß die Stellite in Deutschland an Bedeutung zugunsten der gesinterten Hartmetalle verloren haben. Neben letzteren gibt es auch gegossene Karbidhartmetalle aus Karbiden von W oder Mo, wobei das Wolfram teilweise durch Cr, Ti, Ta, Zr, Fe, Ni und Co ersetzt sein kann. Solche gegossenen Hartmetalle werden als Diamantersatz für Ziehsteine, für Lagersteine, Sandstrahldüsen oder Schleifpulver benutzt; vgl. F. Skaupy, Metallkeramik (Berlin 1943), dort auch weiteres Schrifttum; siehe auch Kolloid-Z. **104**, 142 (1943).

Die eigentlichen gesinterten Karbidhartmetalle finden für Schneidwerkzeuge bei höchsten Schnittgeschwindigkeiten und für härteste Werkstoffe, z. B.

zur Bearbeitung von Manganhartstahl, Glas usw. weitgehende Verwendung. Die Hartmetalle[2]) sind an sich spröder als die Schnelldrehstähle. Eine Verringerung der Schnittgeschwindigkeit, etwa auf die Werte für Schnellstahl, ergibt keineswegs eine längere Standzeit, sie kann sogar kürzer werden. Neuerdings sind auch für geringere Schnittgeschwindigkeiten Hartmetalle entwickelt worden, die bezüglich der Zähigkeit trotz wesentlich höherer Schnittgeschwindigkeit doch den Schnellstählen nahe stehen. Die üblichen betriebstechnischen Bücher geben über die Anwendungsgebiete für die verschiedensten Hartmetallgruppen (AWF-Blatt 118) Aufschluß. Die Hartmetallschneiden werden ausschließlich in dünnen Blättchen auf die Schäfte gelötet oder geschweißt; sie sind nach Din 771 genormt. Auf weitere Einzelheiten ist hier nicht einzugehen.

Ohne daß Vollständigkeit angestrebt wird, soll hierunter nunmehr ein Überblick über die hauptsächlichsten Patente gegeben werden, die innerhalb der letzten 10 Jahre auf dem Gebiete der Hartmetalle veröffentlicht worden sind. Walter hat sich im DRP. 629794/1929 und im USAP. 1 864 567/1929 eine Legierung aus Wolframkarbid (Carbonitrid) und 15 Proz. [nitriertem] Wolfram, 10 Proz. [nitriertem] Kobalt sowie 3 Proz. [nitriertem] Chrom schützen lassen. Grönwall gibt im Brit. P. 380941/1931 an, Gemische aus gepulvertem Wolframkarbid mit mindestens 25 Proz. einer gepulverten Legierung aus 50—85 Proz. W neben Co, Ni, Fe, Cr, Ti oder Mo anzusetzen, um Sinterung bei 1500—2000° unter Bildung zäher Doppelkarbide zu erreichen; im Franz. P. 732875/1932 läßt sich der gleiche Erfinder ein Hartmetall aus 95—98 Proz. Wolfram, karburiert mit Lampenruß, und 2—5 Proz. Co oder Ni schützen, die bei 1600—1700° gesintert werden; im Schwed. P. 71064/1929 werden 15 Proz. Zusatzmetall zu Wolframkarbid vorgeschlagen. Eine Vorschrift der Co. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston (Franz. P. 731317/1932) löst z. B. 107 g WO_3 in 400 g einer 20proz. Lösung von Ammoniak, gibt 49,3 g Nickelnitrat in 100 g Wasser zu, suspendiert 18,3 g C (bzw. löst Zucker), verdampft zur Trockne, pulvert und glüht eine Stunde im Graphitrohr und Wasserstoffstrom bei 1200—1400°. Die Fansteel Products Co. Inc. (Brit. P. 379681/1931) bevorzugt Boride von Ta, Nb oder V mit 3—15 Proz. Ni oder dgl. als Hilfsmetall (Sinterung bei 1350—1400°). Seitens der I. G. wird empfohlen (Franz. P. 732958/1932), zur Herstellung von Hartmetallkarbiden ausschließlich solchen Kohlenstoff zu verwenden, der, frei von P oder S, aus Kohlenwasserstoffen oder dgl. erhalten wird. Kropf legiert nach DRP. 564202/1926 (608771/1926) mindestens 10 Proz. Mo mit 5—76 Proz. W, 10—50 Proz. Ta und 0,5—4 Proz C. Die Auflockerung der Oberflächenschichten von Formkörpern aus gesinterten Karbidlegierungen bewirkt die Friedr. Krupp A. G. (Fehse) gemäß DRP. 564081/1931 durch Aufblasen heißer oxydierender Gase (Luft bei 800°). Honda und Kase (Brit. P. 378055/1931) schmelzen 35—70 Proz. oder Ta bzw. beide gemeinsam mit 5—44,5 Proz. Mo und 20,5 bis 50 Proz. Cr zusammen; außerdem können jedoch die Werkstoffe noch 0,1—2 Proz. C, 0,1—5 Proz. Ni, 0,1—15 Proz. Fe sowie 0,1—4 Proz. Mn enthalten; sie sollen bei gleicher Härte wie jene aus Wolframkarbid und Hilfsmetallen billiger herzustellen sein. Die N. V. Molybdenum Co. (Oppenheimer) hält es für nützlich, wenn die Karbidkomponente des Hartmetalls aus Aluminiumkarbid in Mischung mit anderen Karbiden (von W, Mo, Ti, Mn, Ta, V, Zr oder Si) mit 3—25 Proz. Fe, Ni, Co oder Cr als Hilfsmetall besteht (Franz. P. 740035/1932). Eine gesinterte Hartmetall-Legierung der Stoody Co. (Genuit) besteht nach dem USAP. 1 893 078/1930 (1 924 384/1932) aus 90—97 Proz. Wolframkarbid neben 0,5—5 Proz. Mo und 2—9,5 Proz. Ta. Weitere Patente der Comp. Franç. Thomson-Houston (Franz. P. 739986, 740684/1932) beziehen sich auf Hartmetalle mit Niobkarbid[3]) (dazu Karbide von Ta oder W sowie bis 25 Proz. Fe, Ni, Co) oder mit bis zu 90 Proz. Zirkon- oder Thoriumkardbid und z. B. Zuschlagen wie vortsehend[4]). Die Vanadium Alloys Steel Co. (McKenna) preßt Tantalpulver (15—30 Proz.) und Wolframkarbid als Rest unter hohem Druck in Formen und sintert im Hochfrequenzofen bei 2800—2850° (USAP. 1 892 653/1930). Die British Thomson-Houston Co. (Kelley) erhitzt Tantalpulver und C in einem Graphitrohr mit Wasserstoff auf 1550—1600°, mahlt, mischt z. B. Ni zu, preßt und sintert im Graphitrohr bei etwa 1300° (Brit. P. 388090/1931, 389564/1931, 390554/1931, 395064/1932, 396129/1932); gemeinsam mit der Comp. Française usw. Thomson-Houston (Palmer) hat die gleiche Gesellschaft im Franz. P. 40919 (608000)/1931 und im Brit. P. 387427/1931 angegeben, das unter Zusatz von Weizenmehlkleister und einem Elektrolyten geformte Wolframkarbidpulver bei 1100° in Wasserstoff vorzuerhitzen, nochmals zu formen, auf 1150—1250° zu bringen und mit etwa 20 Proz. flüssigem Cu zu tränken. Im Österr. P. 132533/1927 schildert Kropf Hartmetalle, die neben W und Mo noch 5—75 Proz. Ta sowie 3—0,7 Proz. C, bis 25 Proz. Cr, Co bzw. Ti und bis 5 Proz. V und Si enthalten (siehe unten). Die Friedr. Krupp A. G. (Voigtländer, Kaufels) läßt sich im USAP. 1 895 950/1929 ein Verfahren schützen, um Werkstoffe aus mindestens 80 Proz. W- oder Mo-Karbid und bis 20 Proz. Hilfsmetall zunächst zu schmelzen bzw. angenähert in die richtige Form zu pressen und dann den Formling bei der Erweichungstemperatur von 2200—2400° endgültig zu formen. Nach Kratky (Österr. P. 132692/1931) ist solcher Kohlenstoff zur Herstellung der in Betracht kommenden Karbide besonders geeignet, der aus Anthrazit oder bester Steinkohle durch Erhitzen in Pulverform unter Luftabschluß in einer Atmosphäre aus H_2, N_2, CO_2 oder dgl. erzielt worden ist. Die Petterson Alloys Ltd. (USAP. 1 896 643/1929) erzielt Gußstücke aus Wolframkarbiden in der Weise, daß sie W oder Wolframoxyde in einem Kohlerohr, das sich in einem Kippofen befindet, auf etwa 100° unterhalb des Schmelzpunktes bringt. Im gleichen Rohr ist außerdem eine Gußform aus Kohle untergebracht. Sobald die notwendige Temperatur erreicht ist, wird der Ofen so gekippt, daß das Kohlerohr senkrecht steht. Die Schmelze fließt nun in die Form, wobei durch Rütteln einer Ausscheidung von C vorgebeugt werden soll. Ein Franz. P. 745076/1932 der Fagersta Bruks A. B. ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Hartmetallkarbiden und den weichen Zusatzmetallen chemische Reaktionen (z. B. mit Hilfe von Chlorverbindungen, Sulfaten oder Nitraten) hervorgerufen werden (ähnlich Brit. P. 408716/1932). Im USAP. 1 893 144/1926 gibt die Stahlwerke

[2]) Kotthaus, Betriebstechnisches Taschenbuch, 2. Auflage (München 1943), 58, 158ff.

[3]) Brit. P. 391 933/1932.

[4]) Franz. P. 741 646, 744 361/1932.

Röchling-Buderus A. G. (Kropf) eine Hartlegierung aus 40—65 Proz. W, 10—40 Proz. Mo, 1—2,5 Proz. C und 1—20 Proz. Ta an (siehe oben). Die General Cable Corp. (Roux) baut gemäß USAP. 1905505/1929 ein Hartmetall aus einer Mischung von verschiedenen Karbiden des Wolframs ohne Anwendung eines zähen Hilfsmetalls auf. Aus W-Pulver und Kohlenstoff werden z. B. zunächst Karbide mit 0,5—1 bzw. 3,5—4 bzw. 5,5—6 bzw. 7,5—8 Proz. C erzielt (1100°), die dann im Gemisch bei etwa 1360° unter Druck gesintert werden. Von de Golyer (USAP. 1913373/1928) werden als Bestandteile über 50 Proz. Borid von Al, Be, Ca, Cr, Co, Mn, Si, Ti, W oder dgl. neben Hilfsmetallen (Cu, Be, Co) bevorzugt. Die Firth-Sterling Steel Co. beschreibt Legierungen aus 60—95 Proz. Wolframkarbid neben 2—30 Proz. eines Metalls der Eisengruppe und 0,5—35 Proz. Tantalkarbid (Franz. P. 743472/1932) oder aus 35—80 Proz. Wolframkarbid, 5—45 Proz. Tantalkarbid 0,5—30 Proz. Titankarbid und 1—30 Proz. Co, Fe oder Ni (Franz. P. 746209/1932) oder aus 40—60 Proz. Titankarbid neben 20 Proz. W-Karbid, 5—20 Proz. Tantalkarbid usw. (USAP. 1982857/1932); bei der Karbidbildung selbst ist zunächst C-Überschuß am Platze, der dann durch Bindung an Metall entfernt wird (Franz. P. 746210/1932); die Ausgangsoxydgemische (z. B. von Ti und Ta) werden von vornherein aus entsprechenden Salzlösungen (z. B. in HF) gemeinsam gefällt (Franz. P. 746211/1932); gute Formkörper entstehen dann, wenn man z. B. Wolframkarbid und Hilfsmetalle in getrennten Lagen in eine Graphitform bringt und über den Schmelzpunkt der Hilfsmetalle erhitzt (USAP. 1910884/1931). Ein Hartmetall von de Bats (Franz. P. 747436/1932, USAP. 1951133/1931, 1993598/1931) enthält z. B. äußerst fein gemahlene komplexe Karbide, die durch Erhitzen von Wolframkarbid mit Co bis zum beginnenden Schmelzen entstehen. Das Schweiz. P. 159719/1931 der Ver. Edelstahl A. G. stellt grundsätzlich Formkörper aus 39—95 Proz. mindestens eines Karbides von Elementen der 4. Gruppe des periodischen Systems (Ti, Zr, Si usw.) neben mindestens einem Element der 6. (Mo, W, Cr usw.) oder 8. Gruppe (5—22 Proz.) als Hilfsmetalle unter Schutz; weitere Karbide aus der 6. Gruppe und bis zu 5 Proz. eines nicht mit Wasserstoff reduzierbaren Oxydes können außerdem vorliegen. Die Ramet Corp. of America (Balke) mahlt dem USAP. 1913100/1930 (1937185/1930) zufolge Tantalkarbid so lange in einer Kugelmühle mit Nickelkugeln bei Gegenwart niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe, bis der Ni-Gehalt der Mischung 3—15 Proz. beträgt (48—90 Stunden Mahlzeit; siehe unten); der Kohlenwasserstoff wird durch Verdampfung entfernt und der Rückstand bei 1350—1400° im Vakuum gesintert. Die AEG (Ungar. P. 105367/1931; Poln. P. 17081/1931) empfiehlt als Bindemittel für Tantalkarbid 3—20 Proz. eines Gemisches aus 47—63 Proz. Fe + 53—37 Proz. Mo oder 45—66 Proz. Ni + 55—34 Proz. W. Dillon (Russ. P. 29596/1932) legiert dadurch, daß er Karbide von Ti oder Mo mit Chromsäure, Ammoniumchromat oder dgl. verschmilzt oder das Hilfsmetall als Kolloidlösung hinzufügt (Franz. P. 761932/1933).

Von der Fansteel Products Co. Inc. rühren ergänzende Patente (Schwed. P. 162515/1931; Franz. P. 752049/1933) her, die sich auf die Karbide von Ta, Nb oder V als Hauptbestandteile bzw. auf Hartmetalle aus 90 Proz. TaC neben Ni, W oder Mo als Hilfsmetalle erstrecken. Nach Angaben der General Electric Co. (Kelley) in den USAP. 1928453/1930, 1936435/1931 sollen neben 80 bis 97 Proz. TaC besonders Co und bis 10 Proz. Al oder 70 Proz. Co + 30 Proz. W vorliegen. Eine harte Legierung der Heraeus Vakuumschmelze A. G. mit Rohn (DRP. 585823/1931) enthält 8—15 Proz. Al, 2—7 Proz. B, 1—5 Proz. Mo oder W, 0—1,5 Proz. C, 0—2,5 Proz. Ti oder Co oder beides. Ein Chrom-Wolfram-Doppelkarbid[5]) der Formel $3\ Cr_3C_2 \cdot W_2C$ (30—97 Proz.) bildet neben Fe, Cr, V, Ti oder dgl. bzw. ihren Karbiden oder Carbonitriden den tragenden Bestandteil eines Hartmetalls der Friedr. Krupp A. G. und der Tool Metal Mfg. Co. Ltd.[6]) (Schweiz. P. 161898/1932; Brit. P. 398932/1932). Nach Hasselbach (Österr. P. 131092/1931) ist es zweckmäßig, die den Karbiden bei zu legierenden Hilfsmetalle durch Elektrolyse zu gewinnen, wie es für Kobalt auch im Franz. P. 750097/1932 empfohlen wird. Das Franz. P. 726718/1931 und das Brit. P. 386359/1931 der Comp. Française Thomson-Houston[7]) mit der British Thomson-Houston Co. (Taylor) setzen zu V, Nb oder Ta 3—25 Proz. eines Metalls der Eisengruppe und unter Umständen ein solches der 6. Gruppe des periodischen Systems neben Al; dünne Blättchen werden durch Erhitzen der gepulverten Mischung in einer elektrisch nicht leitenden Form (Glas) zwischen 2 Kohleplatten gewonnen (Brit. P. 390236/1931). Die Legierungen der Wolfram & Molybdän A. G. (Schweiz. P. 162517—519/1932, 162520/1933; USAP. 2040592/1933; Franz. P. 749190/1933) enthalten neben Wolframkarbid 20—30 Proz. Zusätze aus Legierungen von W, Ti, Mo, V, Ta oder Cr und Nitride bzw. Karbide wie TiC-TaC oder TaC-TaN und dgl. oder sie werden durch Aufpressen des Karbidpulvers auf Fe-Metall erzielt. Sind Formstücke komplizierter Gestalt herzustellen, dann geht die N. V. Molybdenum Co. (Brit. P. 395719, 395735/1931) in der Weise vor, daß sie die gepulverte Karbid-Hilfsmetall-Mischung, in Formen gepreßt, 10—15 Minuten hindurch bei 1450° vorsintert, nunmehr mechanisch behandelt (z. B. durch Schleifen) und jetzt erst zu Ende sintert oder daß sie statt der Vorsinterung mit Glyzerin oder Glukosen auf 100—200° vorerhitzt. Von der Hughes Tool Co. (Woods) rührt eine Vorrichtung her, die aus einem unten durchlochten, elektrisch erhitzten Graphittiegel (mit W-Pulver) besteht, aus dem die Schmelze zur Abschreckung in ein Ölbad tropft (USAP. 1932499/1932). Die Haynes Stellite Co.[8]) (Franz. P. 754941/1933; Hawkins, USAP. 1977128/1932) legt für Schweißstabanfertigung z. B. einen Chromstahlstab in eine Graphitform ein, bestreut mit Wolframkarbidpulver, dem als Bindemittel ein Ansatz aus 20 Proz. Stahl, 60 Proz. Mn, 10 Proz. Ferrosilicium, 5 Proz. Borax sowie 5 Proz. Ätzkalk zugegeben sind, und verschmilzt in nicht oxydierender Atmosphäre bei 1260—1370°. Kurt (Österr. P. 135669/1932) setzt sich für Formkörper aus Ni, Mo mit 2—12 Proz. B oder Ti und den zur Bildung von Bor- bzw. Titankarbid ausreichenden C-Mengen (Schmelztemp. 1700—1800°) ein. Die AEG (DRP. 589871/1931) erhitzt abwechselnde Schichten aus 13 Proz. Co + 87 Proz. Wolframkarbid und Graphitscheiben elektrisch in Hartglasformen. Boecker (Franz. P. 756992/1933) will die Ausgangsstoffe der Hartmetallherstellung in staubförmigen, leicht oxydablen Stoffen (Si, Al oder Mg) reduzieren

[5]) Österr. P. 135049/1932.

[6]) Brit. P. 396943/1932.

[7]) Ihr Franz. P. 754762/1933 betrifft Zirkonkarbid.

[8]) Woods, USAP. 2002462/1928.

oder sie nach dem Thermitverfahren einschmelzen (Franz. P. 779879/1934). Brjuchanow (Russ. P. 31135/1932) redet einer Hartlegierung aus 50—68 Proz. W, 4—15 Proz. Mn, 8—12 Proz. C neben Fe das Wort, während die Friedr. Krupp A. G. im Dän. P. 48186/1932 eine solche aus 34 Proz. Titannitrid[9]), 60 Proz. Titanborid und 6 Proz. Ni bzw. Bielinki im Belg. P. 370020/1930 eine solche aus z. B. 40 bis 75 Proz. W, 10—20 Proz. P, sowie 15—25 Proz. Kobaltoxyd beschreibt. Nach dem Schwed. P. 74022/1931 der Friedr. Krupp A. G. (Schröter, Wolff) ist es ratsam, dem Pulver bei der Herstellung, z. B. Methylenchlorid zuzufügen. Die Canadian Westinghouse Co. Ltd. (Driggs, Lilliendahl) erhitzt das noch C enthaltende Ta mit Tantaloxyd im Vakuum (Can. P. 305425/1929). Fasching nimmt nach dem Österr. P. 135324/1931 Erhitzung und Erstarrung der Karbid(Nitrid)-Metallgemische unter Druck vor. Die Comp. Lorraine de Charbons pour l'Electricité (Franz. P. 756523/1932) schreckt die Legierungen aus 80—96 Proz. Karbid (Nitrid) von W, Mo, Ti, Zr, Ta, V oder dgl. ab und läßt sie dann bei 500—900° wieder an. Kenkyujo (Schweiz. P. 161098/1931) setzt eine harte Legierung aus 5—80 Proz. W, 2—80 Proz. Mo und 5—50 Proz. Cr zusammen. Nach dem Schweiz. P. 163608/1932 (Franz. P. 757419/1933) sind Karbidgemische (W, Ta, Ti usw.) mit Borlegierungen der Fe-Gruppe besonders zweckmäßig. Die Friedr. Krupp A. G. stellt in den Mittelpunkt ihres Schweiz. P. 164594/1932 90 Proz. Zirkonkarbid bzw. in den des Schweiz. P. 164596/1932 mindestens ein hochschmelzendes Karbid neben mindestens einem entsprechenden Nitrid (W, Mo, Ti, Ta, Zr usw.) bzw. in den des Österr. P. 136372/1932 Silizide und Boride von W, Mo usw. Aubert & Duval Frères (Franz. P. 762072/1936) halten das Pressen der pulvrigen Ausgangsstoffe bei 20000—30000 kg/qcm für wesentlich, während die Wolfram & Molybdän A. G. (Brit. P. 401521/1933) bei immerhin 2000 kg/qcm vorzuformen beabsichtigt. Nach Angaben der Gebr. Böhler A. G. im Öster. P. 136839/1931 soll der Gesamtvolumenanteil der Elemente C, Si, Zr, Ti, Ce und Th größer sein als die Volumensumme der Elemente der Cr- oder Fe-Gruppe. Von Matthey & Co. Ltd., Powell und Box (Brit. P. 408642, 408662/1932) wird ein Osmiridium (45—95 Proz.) mit 5—25 Proz. Ni oder Co, bis 40 Proz. Cr, Mo oder W sowie 0,5—3 Proz. C, Si, Ti, B oder Al kombiniert. Kratky (Österr. P. 137185/1932, 146381/1934) erhitzt die z. B. mittels Sirup geformten Hartmetallkörper vor dem Verdichten, das durch Schlag geschieht. Interessant ist, daß die Soc. des Métaux et Mèches „Adamant" (Karminsky) gemäß Brit. P. 361322/1930 und Can. P. 324683/1931 Hartmetalle nach der Erhitzung auf 200° über ihre Schmelzpunkte bei Umdrehungszahlen von 300—400 je Minute in Graphitformen einschleudern will. Schjöth (Dän. P. 48914/1933, Franz. P. 758891/1933) mischt die Komponenten (z. B. Wolframkarbid und Ni) unter Kolloidverteilung in Wasser. Walter (USAP. 1961468/1930) kennzeichnet u. a. gesinterte Hartlegierungen aus 92 Proz. ($W_2C \cdot 3\,Cr_3C_2$) + 6 Proz. Co + 2 Proz. Fe oder 35 Proz. ($W_2C \cdot 3\,Cr_3C_2$) + 35 Proz. Mo + 10 Proz. WCN + 10 Proz. Co + 10 Proz. W als besonders geeignet. Beljaew und Gaew (Russ. P. 32158/1931) reduzieren bei 500—600° vorgeglühtes WO_3 mit 14 Proz. C bei 1350° zu Wolfram, mahlen, erzeugen im elektrischen Ofen unter Zugabe von Kohlenstoff WC und W_2C, pulvern aufs neue und bringen nach Zusatz von etwa 2—13 Proz. Co (aus Kobaltoxyd) stufenweise auf 500—700° bzw. 1100—1200°. In erster Linie für Sandstrahldüsen geeignete Legierungen bauen sich aus Vanadinkarbid (unter Umständen neben Titankarbid) und Hilfsmetallen oder Wolframkarbid neben z. B. 25 Proz. Borid von Fe, Ni oder Co (Sintertemp. 1350—1400°) auf (Wolfram & Molybdän A. G., Schweiz. P. 167854/1933). Die SSW (Fetkenheuer) sintern, machen durch Hämmern oder Ziehen oberflächendicht, bringen in die endgültige Form und karburieren nunmehr (DRP. 601551/1930).

Die Heraeus Vacuumschmelze A. G. und Rohn haben sich ein Hartmetall z. B. aus 90 Proz. Cr_3C_2 + 10 Proz. Mo oder 85 Proz. MoC + 15 Proz. W schützen lassen (Brit. P. 405137/1933). Die Friedr. Krupp A. G. (DRP. 595890/1928) bringt die durch Sinterung, Sintern, Gießen, Pressen oder Einseigern vorgeformten Massen in der Hitze unter so hohen Druck, daß sie bildsam werden. Eine gesinterte Hartmetall-Legierung, die mit großer Härte beträchtliche Verschleißfestigkeit und Zähigkeit verbindet, enthält nach dem Franz. P. 760155/1933 der Fansteel Products Co. Inc. (Balke) z. B. 71 Proz. Wolframkarbid, 15 Proz. Tantalkarbid, 8 Proz. W, 2 Proz. Ni, 3 Proz. Co und 1 Proz. Fe. Pacz (Franz. P. 764289/1933; USAP. 2078609/1933) empfiehlt als Bindemittel bei der Formung eine aus Gerbsäure und insbesondere Ammoniumwolframat erhaltene Doppelverbindung. Gemäß USAP. 1973422/1933 der Firth-Sterling Steel Co. (Welch) kommt man mit verhältnismäßig wenig Karbid aus (15—60 Proz., Titankarbid, 25—82 Proz. W, 3 bis 15 Proz. Al oder Be oder Mg). Im DRP. 606490/1929, das an sich die Oberflächenveredlung betrifft, gibt die Friedr. Krupp A. G. (Ammann) an, das mit Flußspat oder dgl. gemischte Metallkarbid-Aufstreupulver vor dem Verschmelzen mit dem Grundmetall einer Nitrierung zu unterziehen. Die Siemens & Halske A. G. (Franz. P. 758541/1933) mischt ein Karbid von B, Si, Ti oder dgl. mit V, Nb, Ta, Mo, Cr oder W und sintert bis zur Bildung von Doppelkarbiden, die der Legierung beim Fehlen der sonst notwendigen Hilfsmetalle eine besonders große Härte verleihen. Die Deutsche Edelstahlwerke A. G. und die SSW (Brit. P. 415697/1932) bedienen sich eines Zusatzes von Glyzerin (als Schmiermittel) zum Ausgangsgemisch. Das Brit. P. 410268/1933 und das Österr. P. 139674/1933 der N. V. Molybdenum Co. betreffen Legierungen für Entladungsröhren aus 15—40 Proz. Mo oder W, 10—30 Proz. Fe, mindestens 40 Proz. Ni oder Co (unter Umständen 4 Proz. Mo und 0,3 Proz. V) sowie höchstens 1 Proz. C und Si, während nach dem Holl. P. 34148/1929 der AEG Sprechmaschinennadeln 65—95 Proz. W oder Mo, 3—10 Proz. C sowie 3—25 Proz. Co enthalten sollen. Die Tool Metal Mfg Co. (Brit. P. 406633/1932) geht von Titankarbid mit 1—30 Proz. Metall der Eisengruppe aus. Zum Überziehen von Werkstücken mit Hartmetallpulver bläßt die AEG (DRP. 521139/606765/1932) letzteres durch einen elektrischen Lichtbogen hindurch auf das Werkstück auf. Die Friedr. Krupp A. G. (Schweiz. P. 168785/1933) verwendet Zirkonkarbid oder V- und Ta- oder Nb-Karbide (Schröter, Wolff, UASP. 1991912/1931) mit bis 30 Proz. Hilfsmetall (Co, Ni, Fe, Mn, Cr). Nach Kasmishima (Schwed. P. 82472/1931) bilden auch 50—90 Proz. Zr neben W (und 0,5—10 Proz. Be, 0,5—10 Ta usw.) sehr harte Legierungen. Vogt (Franz. P. 767089/1934) erzielt für die Hartmetall-Gewinnung geeignete Karbidpulver, indem er z. B. W-Pulver-C-Gemische durch den Innenraum eines

[9]) Brit. P. 402742/1932; Schwed. P. 79452/1931.

sehr hoch erhitzten Ofens frei nach unten fallen läßt. Die Soc. Anon.[10]) Union Aciers Fins (Franz. P. 765893/1933, 800554/1936) stellt geeignete Ausgangskarbide dadurch her, daß sie Kohlenwasserstoffgas mit Wasserstoff durch eine Benzol-Lösung von Wolframkarbonyl und darauf durch ein 1200—1400° heißes Kohlerohr streichen läßt, in dem sich feinst verteiltes Wolframkarbid bildet; im Franz. P. 779441/1923 beschreibt die gleiche Firma Legierungen mit W—Ti—Mo-Mischkarbiden. Das Franz. P. 773859/1933 der Co. Lorraine de Charbons pour l'Electricité bezieht sich auf eine Hartlegierung aus 80 Proz. Wolframkarbiden (WC + W_2C, 5—6, 1 Proz. C), 8 Proz. Titankarbid (oder Karbonitrid mit höchstens 20 Proz. Nitrid), 6 Proz. W und 6 Proz. Co. Die Comp. Française Thomson-Houston (Franz. P. 726718/44449/1934) will durch Sintern eines Ansatzes aus 87,3—8 Proz. Wolframkarbid, 8—87,3 Proz. Tantalkarbid, 3—20 Proz. Ca oder dgl. bei 1400° erreichen, daß das Hilfsmetall einen Teil des Karbids als feste Lösung aufnimmt, während sie nach dem Franz. P. 741871/44620/1934 nach Wärmebehandlung in Blei- oder Salzbädern abschreckt. Die Firth-Sterling Steel Co. (Comstock) hält nach USAP. 1981719/1932 Legierungen aus etwa 48 Proz. Wolframkarbid, 20 Proz. Tantalkarbid, 19 Proz. Tonerde neben 12 Proz. Co für wohlgeeignet. Die Haynes Stellite Co. (Wissler) arbeitet mit Hartmetallen aus 1—4 Proz. C, 10—35 Proz. Cr, 5—30 Proz. W oder Mo, 0,2—0,5 Proz. B, 0,25—20 Proz. V, 25—65 Proz. Co und höchstens 5 Proz. Fe oder Ni (Brit. P. 424463/1934, Franz. P. 775183/1934) oder bringt Wolframkarbid auf Werkstücke auf (USAP. 2002198/1931). Einer Legierung aus Mo- oder W-Karbiden neben 20—70 Proz. Silber rühmt die Mallory & Co. Inc. (Sieger) ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit nach (USAP. 1984203/1931). Seitens der Gebr. Böhler & Co. A. G. wird darauf hingewiesen (Brit. P. 426506/1933), daß die zur Herstellung der betreffenden Karbide notwendigen Ausgangsmetalle aus den Oxyden mittels Wasserstoff oder Kohlenstoff innerhalb ganz bestimmter Temperaturstufen (bei TiO_2 mit C z. B. 950—1050—1200°, bei Co_2O_3 mit H z. B. 400—500—600°) reduziert und dann nach Feinstmahlung mit C wiederum stufenweise (für Ti z. B. 1400—1500—1600—1700°) karburiert werden müssen; das Österr. P. 144222/1931 erstreckt sich auf die Tränkung von Karbidformstücken mit Metallen. Die Siemens & Halske A. G. (Brit. P. 426600/1934) hält es für nützlich, den Hartmetall-Gemischen in Pulverform wässerige Lösungen von alkalisch oder sauer reagierenden Salzen zuzusetzen, um eine dünnflüssig-gießbare Masse zur Einfüllung in saugfähige Formen zu erhalten[11]). Boecker (Franz. P. 780081/1934) stäubt das Ausgangsstoffgemenge mit Hilfe von Wasserstoff oder Stickstoff als Traggas durch eine Düse in eine Form, in die gleichzeitig durch eine 2. Düse Klebstoff eingespritzt wird; beim Sintern bilden sich Körper ohne Risse und Sprünge von großer Zähigkeit. Nach Angaben der Wolfram & Molybdän A. G. (Schweiz. P. 174138/1934) wird aus Karbiden und Hilfsmetallen eine Legierung erzeugt, die infolge Übersättigung der ersteren mit C von gleichmäßig feiner, 2 Vol.-Proz. nicht übersteigender Porosität ist (Porengröße 0,01 bis 0,1 mm). Abender (Russ. P. 38325/1933) zerstäubt geschmolzene Metalle der Eisengruppe in Alkohol, Azeton oder Benzin mit etwa 20 Proz. Kautschuk oder Pech, vermischt das erhaltene Pulver dann mit 60—98 Proz. Metallkarbid, trocknet, preßt in Formen und sintert oder er erhitzt auf Rotglut und vergießt mit leichtschmelzenden Metallen (Russ. P. 39394/1934). Romanow u. a. (Russ. P. 37854/1932) führt Wolframkarbidpulver in eine Kammer ein, in der gleichzeitig Metallverbindungen des Co oder Ni in Dampfform reduziert werden. Die Firth-Sterling Steel Co. (Comstock) setzt Hartmetallkarbide, wie z. B. Wolframkarbid, in mit Co, Ni oder Fe ausgekleidete Mühlen ein (siehe oben); beim Durcharbeiten werden genügend viele, feinste Metallteilchen abgerieben und innigst mit dem Karbid gemischt. Da man statt der einfachen Metalle auch ihre Legierungen unter sich oder mit Cr, W, Mo, U, Ta, Ti, Zr usw. (Stellit, Nichrom oder dgl.) benutzen kann, ergeben sich vielfache Möglichkeiten (USAP. 1998609/1932). Die Canadian General Electric Co. Ltd. (Kelley) setzt sich für Sintermassen aus Wolframkarbiden (Kan. P. 344546/1931) oder Tantal-Wolfram-Karbiden (Kan. P. 344457/1931) oder Tantalkarbiden (Kan. Pat. 343731/1931) neben 3—25 Proz. Hilfsmetallen ein. Die Soc. Ind. et Commerciale des Aciers (Franz. P. 761790/44919/1934; Brit. P. 423960/427593/1934) schlägt Legierungen aus 2—10 Proz. W, 12—30 Proz. Mo, 0,55—1 Proz. C und 10—15 Proz. starken Karbidbildern vor. In Graphitformen (1900—2500°, 50 bis 100 kg Druck je qcm) läßt sich nach Mayor (Franz. P. 784229/1935) aus 65—85 Proz. Wolframkarbid, 5 bis 25 Proz. Co und Cu, Ni oder Mo, ein besonders guter Werkstoff erzielen. Die British Thomson-Houston Co. und die Soc. d'Electricité et de Mécanique (Alexander) bläst z. B. 87 Proz. Wolframkarbid und 13 Proz. Co mittels eines sehr kräftigen Wasserstoffstromes durch einen elektrischen Lichtbogen auf die zu überziehende Unterlage (Brit. P. 387817/1932; Belg. Pat. 385538/1932); erstere (Brit. P. 431509/1935) sintert Karbide in mittels Stromdurchgang beheizten Kohleformen und mahlt (Brit. P. 434468/1935) die Ansätze getrennt nach ihren Eigenarten (z. B. 75—97 Proz. WC mit Co und 75—92 Proz. TiC mit Ni), ehe sie bei 4—6 t Druck je Quadratzentimeter in Formen preßt bzw. bei 1250—1500° sintert.

Von der AEG, der General Electric Co. und der British Thomson-Houston Co. Ltd. (Taylor) rühren das DRP. 618125/1931, das Brit. P. 385629/1931 und das USAP. 1896854/1930 her, die zur Verringerung des elektrischen Widerstandes der durch Stromwärme zu sinterndem Stoffgemische einen vorzugsweise mit hoher Gleichspannung geladenen Kondensator durch die Pulversäule hindurch entladen. Die Vereinigte Edelstahl A. G. schlägt im Schweiz. P. 176686/1933 als Hilfsmetall W, Mo oder Ta, statt der bisher meist benutzten Metalle der Eisengruppe vor und hält Titankarbid für wesentlich (Norweg. P. 56118/1931). Die Friedr. Krupp A. G. (Brit. P. 331121/1929, Franz. P. 679531/1929, Ital. P. 282668/1929) schmilzt die Komponenten zunächst zusammen, läßt erkalten, zerkleinert zu Pulver, preßt in Formen und sintert bei 1500—1900°; eine etwaige Kornvergröberung wird durch weiteres Erwärmen auf 1000—2000° wieder rückgängig gemacht. Meerson (Russ. P. 43157/1934) sieht vor, 75 Proz. Wolframkarbid, 13 Proz. Vanadinkarbid, 10 Proz. Co und 2 Proz. Cr bei 1480° mit über 100 at zu pressen und darauf im elektrischen Ofen im inerten Gasstrom auf 1350—1420° zu erhitzen. Das Kan. P. 342124/1932 der Friedr. Krupp A. G. (Schröter,

[10]) Das Brit. P. 435754/1933 der Verein. Edelstahl A. G. ist ähnlichen Inhalts.

[11]) Reichmann, Österr. P. 144356/1934; s. a. Verein. Edelstahl A. G., Schwed. P. 87501/1934.

Agte, Moers, Wolff) betrifft insonderheit Sinterlegierungen aus 60 Proz. Wolfram — neben 30 Proz. Titankarbid und 10 Proz. Co. Die N. V. Wallramit Handel Mij. (Holl. P. 36878/1933) füllt die Karbide in eine Form aus Kohlenstoff, bestreut mit dem leichter schmelzenden Hilfsmetall und erhitzt auf Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes. Kratky (Österr. P. 143627/1934) bedeckt eine auf 1000—1200° erhitzte Eisenplatte in etwa 0,01 mm Schichthöhe mit einem Mischpulver aus W-Karbid neben 8 Proz. Hilfsmetall und verdichtet durch Walzen, Gleitstücke oder Preßstempel. Die Fagersta Bruks A. B. (Schwed. P. 84903/1932; Franz. P. 786055, 787010/1935) setzt die Hilfsmetalle in Form von Verbindungen (Oxyd, Karbonat) zu, die bei der Reduktion im Sintergemisch selbst Gase abgeben. Durch Vermahlung von Tantalkarbid in Benzin oder Dichloräthylen mit Würfeln aus 55 Proz. W + 45 Proz. Ni (Mn) und Sintern erzielt die Vanadium-Alloys Steel Co. (Mc Kenna) dem USAP. 2011369/1932 zufolge eine Hartlegierung aus 77 Proz. Tantalkarbid, 16 Proz. W, 6 Pro. Ni und 0,8 Proz. Mn. Die Brit. P. 436939, 439379/1934 der British Thomson-Houston Co. Ltd. (Kelley) erstrecken sich auf Hartmetalle aus 10—90 Proz. Tantal(Nb)-Karbid neben W und Co oder aus W-Karbid, einem Titankarbonitrid (Nitridanteil etwa 20 Proz.) sowie 3—22 Proz. einer W—Co-Legierung. Gegenstände großer Abmessungen schweißt die Friedr. Krupp A. G. (DRP. 625028/1932) aus Teilstücken unter Zusatz von Hartmetallpulver und Kohle als Schutzmittel unter Druck zusammen. Die Österr. P. 144572, 144641/1934, 144644/1935, 145675/1934, 145807/1934 der Gebr. Böhler A. G., stellen folgende beispielsweise benannten Legierungen in den Mittelpunkt ihrer Betrachtungen:

a) 80 Proz. Ti-Karbid, 8 Proz. Ti-Nitrid, 10 Proz. Fe-Nitrid, 2 Proz. Mn-Karbid;
b) 2,2—2,7 Proz. C, 25—32 Proz. Cr, 12—20 Proz. W, 38—45 Proz. Co, 1—15 Proz. Nb;
c) 8—95 Proz. Ti-Karbid (Ti_2C), Karbide der Cr-Gruppe, Hilfsmetalle;
d) 10—30 Proz. Ti-Karbid, 62—87 Proz. W(Mo)-Karbid, 2—10 Proz. Fe, Ni, Co, Mn, Cr oder Cu;
e) Ti-Karbid, Cr, Mo, W, Hilfsmetall ist eine Cu—Ag-Legierung.

Kratky schlägt im Österr. P. 144642/1934 vor, in die übliche Karbid(Nitrid)-Grundmassen Körner aus Diamant oder Bor einzulagern (Franz. P. 798021/1935). Karst (DRP. 626316/1932) will die Hilfsmetalle als Amalgame auf die Karbidteilchen aufbringen. Goldenzweig (Franz. P. 793020/1934) gelangt dadurch zu sehr dichten Erzeugnissen, daß er die Ausgangspulver in Kohlenformen im Vakuum auf 1600—2000° bringt und sie dann Drucken von 20—100 kg/qcm aussetzt. Im Brit. P. 436255/1934 werden von der Firth-Sterling Steel Co.[12]) Legierungen aus 15—60 Proz. V- oder Ti-Karbid oder beiden neben 25—82 Proz. Mo oder W und 3—15 Proz. Al beansprucht. In einem weiteren Patent (Österr. P. 144896/1934) gibt Kratky an, daß es beim elektrischen Glühen von stabförmigen Preßlingen zweckmäßig ist, mit 2 parallelen Stäben in Hintereinanderschaltung zu arbeiten. Stellitartigen Co—Cr-Legierungen schlägt die Heraeus Vaccuumschmelze A. G. (Franz. P. 792035/1935)[13]) zur Vergütung z. B. 0,3—4 Proz. Ti oder Be zu. Im Franz. P. 790767/1935 empfehlen die Rhein. Metallwaren- und Maschinenfabrik sowie Boecker, das Hilfsmetall elektrolytisch (der Preßkörper wird als Kathode geschaltet) in die Karbidmasse einzuführen. Dem USAP. 2033513/1935 der Firth-Sterling Steel Co. (Comstock) zufolge sind Sinterlegierungen aus 55—75 Proz. W- oder Mo-Karbid, 15—35 Proz. Ta-Karbid, 0,5—25 Proz. Co, Ni oder Fe und 0,1 bis 10 Proz. Ti- oder Zr-Oxyd gut geeignet. Die Duradur A. G. (Schweiz. P. 181590/1935) versieht die zu verarbeitenden Karbide kornweise galvanisch oder durch Fällung mit Hilfsmetallüberzügen. Die Siemens & Halske A. G. (Franz. P. 793712/1935) läßt Hartkarbide bei hoher Temperatur allmählich in leichter schmelzende, zähere Trägermetalle hineindiffundieren. Die Edgar Allen & Co. Ltd. (Imperial Steel Works) und G. Fodor (Brit. P. 447822/1935) arbeiten zunächst WC mit Fe, Ni, Co oder dgl. und Benzol in einer Kugelmühle durch (vgl. Garih und Fodor, Franz. P. 813162/1936). Im Brit. P. 443303/1934 empfiehlt die Firth-Sterling Steel Co. Sinterhartlegierungen aus 30 bis 70 Proz. Ti-Karbid, je 0,5—45 Proz. (jedoch zusammen über 25 Proz.) W- und Ti-Karbid sowie 0,5—30 Proz. Co, Ni oder Fe. Molybdän (5—30 Proz.)-Kobalt-Hartmetalle und ähnliche schreckt die Comp. Française Thomson-Houston (DRP. 670769/1933, Franz. P. 741871/45987/1935) von (1100) 1300—1400° ab und läßt sie bei 500—800(900)° wieder an. Ein besonders reines Erzeugnis erzielt man nach Kratky (Franz. P. 800730/1936) sehr schnell dadurch, daß man z. B. W und C in Stabform preßt und dann im Vakuum oder in inerter Atmosphäre auf etwa 1600° erhitzt. Wirth (USAP. 2048239/1929, 2124020/1939) preßt bzw. sintert Mischungen aus 8,5—9 Proz. C, 55—60 Proz. Cr sowie 32—36 Proz. W und trägt die Sinterkörper in eine Schmelze aus 24—28 Proz. Cr, 12—18 Proz. W neben 64—54 Proz. Co ein. W. Müller weist in den DRP. 635170/1930, 654829/1930 u. a. darauf hin, daß Legierungen aus 2—9,5 Proz. Be, Metallen der Cr-Gruppe (W, Mo, Cr) und unter Umständen bis 45 Proz. Fe, Ni, Co, Mn oder Ti zäher sind als die aus Karbiden aufgebauten Legierungen. Die General Electric Co. (Kelley) bedient sich nach USAP. 2053151/1930 in erster Linie des Tantalkarbids neben 3—20 Proz. Hilfsmetall.

Walter betont im USAP. 2036245/1932, daß wirksame Sinterhartmetalle aus 50—90 Proz. eines Karbids und (weniger) Karbonitrids eines Metalls der Cr-Gruppe neben einem Metall der Fe- und Cr-Gruppe bestehen sollen. In den Brit. P. 449752, 449753 und 449847/1934 beschreibt Laise einen Herstellungsprozeß, der aus folgenden Einzelstufen besteht: 1. Erhitzen der Metallpulver (z. B. W, Ta, Ti usw. mit Fe, Mn, Co usw.), 2. weiteres Erhitzen mit C oder C und B auf etwa 1250°, 3. Mahlen und Mischen mit Oxyden von Fe, Ni oder Co; nachfolgendes Erhitzen auf etwa 1500° in Wasserstoffgas, 4. Formpressen, 5. Reduzierendes Sintern bei etwa 1400°. Um Hartmetallabfälle leicht zerkleinern und aufarbeiten zu können, erhitzt sie die Thomson-Houston Co. (Brit. P. 451095/1936, Franz. P. 803823/1936) mit C (1600—1700°) bis zum Schwammigwerden; das USAP. 2138672/1935 der General Electric Co. (White) ist ähnlich. Von der Fagersta Bruks A. B. rühren weiter das Schwed. P. 87298/1934

[12]) Comstock, Kan. P. 354109/1934; 50 bis 70 Proz. W-Karbid, 10—35 Proz. Ta-Karbid, 3 bis 20 Proz. Ti-Karbid usw.

[13]) Im DRP. 630252/1933 beschreibt die gleiche Firma mit Rohn ZrC-Formen für Hartmetallwerkstücke.

betr. Hartmetall-Karbid (Silicid, Nitrid, Borid-Gemische mit gasreduzierbaren Metalloxyden, -chloriden, -azetaten oder -karbonaten, das Schwed. P. 87299/1935 betr. Doppelkarbid-Mischkristalle, das Finn. P. 17150/1935 betr. Titan-Wolframkarbide mit bis 30 Proz. Hilfsmetall und das Schwed. P. 87859/1932 betr. chemischer Reaktionen während des Pressens her. Gemäß DRP. 632776/1931 von Skaupy und Kantorowitz ist es empfehlenswert, die in üblicher Weise hergestellten Hartmetallpulver mit Hilfe wiederholter Druckwirkungen weiter zu härten. Die Finspongs Metallverks A. B. (Unckel) füllt nach dem Schwed. P. 86902/1934 (87399/1935) die geeigneten Karbidpulver in ein Rohr aus Eisen oder dgl., schließt hermetisch, unterwirft einen Walz- oder Ziehprozeß und sintert dann erst. Die DRP. 628125/639033/1932, 652218/1933 der Heraeus Vacuumschmelze A. G. empfehlen, das vorgeschmolzene flüssige Metall beim Ausfließen aus den (geeigneten) Schmelztiegel-Löchern Beschleunigungs- oder Verzögerungskräften auszusetzen. Die Mills Alloys Inc. (Mills) gießt eine Wolframkarbidschmelze in Kupferformen und läßt unter Druck erstarren (USAP. 2057786/1930). Die Vereinigte Edelstahl A. G. (DRP. 635644/1934) hat sich die wiederholte thermische Wechselbehandlung (Sinterung im Vakuum und in reduzierender Atmosphäre) und mechanische Zwischenbearbeitung der Preßkörper schützen lassen. Die Vanadium Alloys Steel Co. (Mc Kenna) gibt ein Sinterhartmetall aus 72—90 Proz. Tantalkarbid neben feinst verteiltem W (1—100 $\mu\mu$), Ni, Co, Cu oder Pd an (USAP. 2039822/1933). Sauter (Schweiz. P. 181868/1935) setzt Hartmetall-Karbiden und -Boriden höchstens 8 Proz. Ag zu und läßt auf das Gemisch in Formkästen unterhalb des Silberschmelzpunktes Induktions-Wechselströme (500—15000 V) bei Anwesenheit von Edelgasen einwirken; sein Brit. P. 452411/1934 ist ähnlichen Inhalts, während sein Brit. P. 452503/1934 Hochfrequenzströme (10000—14000 V), 100000 Perioden je Sek.) vorschlägt, und sein Schweiz. P. 181866/1935 magnetisch günstigere Legierungen (V, Nb oder Ta) mit bis 10 Proz. Ir neben bis 5 Proz. Fe oder Ni (Borwasserstoff-Atmosphäre) empfiehlt. Scholtès verweist im Franz. P. 802603/1935 auf die Notwendigkeit dicht verschlossener Formen; seine Legierung (Franz. P. 802602/1935) enthält W, Ta, Ti und Be an C gebunden. Das Franz. P. 803263/1936 erstreckt sich auf Legierungen aus 92,5—57,5 Proz. W, 0,25—0,5 Proz. Fe, 0,25—2,5 Proz. Cr und Th, 5—10 Proz. B und C sowie 2—25 Proz. Co und Ni. Bei einem Sintermetall der Mallory & Co. Inc. (Brit. P. 448423/1934) ist bemerkenswert, daß der Wolframgehalt zwischen 2 und 30 Proz. bzw. das Verhältnis der Gehalte von Mo und Cr zwischen 1 und 2 und 1 zu 3 liegt. Boyer (USAP. 2050266/1932) schmilzt Mo_2C mit Fe und Co ein und fügt der Schmelze V in Form von Ferrovanadin bei. Für das USAP. 2053977/1935 der General Electric Co.[14]) (Taylor), das sich auf Hartmetall-Schneidplättchen bezieht, ist kennzeichnend, daß ihre obere Lage aus Ta-Karbid zuzüglich 3—20 Proz. Co, ihre mittlere Lage aus W-Karbid, Ta-Karbid sowie Hilfsmetall und ihre unterste Lage aus W-Karbid neben Hilfsmetall besteht; nach dem USAP. 2075742/1935 (Moers) ist ein Gehalt von Ti-Karbid in Verbindung mit viel Hilfsmetall (Fe usw.) kennzeichnend. Trenzen (Schweiz. P. 184622, 186611/1935) scheidet aus Wolframkarbonyl auf einer Metallunterlage bei 300° W ab und erhitzt dann zur Karbidierung in CO-Benzol auf über 970°. Das Franz. P. 808096/47685/1936 der Soc. Ind. et Commerciale des Aciers und der Friedr. Krupp A. G. über gesinterte Hartmetalle aus 3—30 Proz. Ti-Karbid (Nitrid), 0,3 bis 10 Proz. V-Karbid (Borid, Nitrid) und 0,5—20 Proz. Hilfsmetall ist durch die Maßgabe gekennzeichnet, daß der Gehalt an ersterem stets größer sein muß als der an V-Karbid. Schwarzkopf (Kan. P. 358916/1934) hält Mischkristalle z. B. aus W—Ti—Mo-Karbiden für wesentlich. Die Preßkörper der Siemens & Halske A. G. (Brit. P. 461872/1936) enthalten neben den üblichen Bestandteilen 0,5—0,2 Proz. freien C, werden bei 500° vorgesintert, in eine Endform gebracht und dann fertig gesintert. Gemische aus annähernd gleichen Teilen Mo- und V-Karbid (mit Co, Ni oder Fe als Hilfsmetall) sollen sich nach dem Brit. P. 460013/1936 der British Thomson-Houston Co. leicht gießen lassen. Die Metal Carbides Corp. und Dix (de Bats) verwenden in Wolframkarbid-Hilfsmetall-Hartlegierungen bis zu 33 Proz. Diamanten-Zuschläge, erhitzen in Stufen auf 1800 bzw. 2000° und pressen im Gesenk bei 700—35000 kg/qcm (USAP. 2068848/1934). Eine Kontaktlegierung der Wilson Co. (Franz. P. 807700/1936) besteht z. B. aus Wolframkarbid neben 7 Proz. Ir oder 3,5 Proz. Os oder 2,3 Proz. Ru und 4,7 Proz. Os. Legierungen der Ramet Corp. of America (Balke) aus 85 bis 97 Proz. Tantalkarbid[15]) (5—6,2 Proz. C) neben Ni (Fe, Co, Mn, Cr oder Pt) werden vorzugsweise im Vakuum oberhalb 1350° gesintert (USAP. 2067166/1933). Marth und Claren[16]) haben sich das Einschmelzen von W-Karbid oder dgl. unter Zusatz von z. B. Kobaltoxyd und C bzw. von Hilfsmetallen der Fe-Gruppe schützen lassen (Belg. P. 416864, 416865/1936). Dem Österr. P. 149558/1934 der Böhler & Co. A. G. ist die Lehre zu entnehmen, daß die Desoxydation und Entgasung durch 0,2—5 Proz. Be bzw. die Hilfmetalldiffusion bei der Hitzebehandlung durch Flußmittel (NaF, CaF, H_3BO_3) begünstigt wird. Bei genauer Einhaltung der jeweils richtigen Sintertemperaturen (für 99 Proz. W-Karbid- + 1 Proz. Nb-Karbid z. B. 2200—2300°) fügt die Comp. Franc. Thomson-Houston (Franz. P. 811283/1936) höchstens 5 Proz. Hilfsmetall in Karbidform (Ta, Mo, Nb oder Ti) hinzu. Zwecks Erzielung eines perlit- bzw. austenitähnlichen Gefüges will die Soc. Anon. Metallurg. Bresciana Già Tempini (Ital. P. 299259/1931) bei Wolframkarbid 6—15 Proz. eines karbidhaltigen Hilfsmetalls verwenden (z. B. 3—12 Proz. Cr + 20—55 Proz. Ni + 20—60 Proz. Co + 2—8 Proz. V + 2—6 Proz. B + 1—5 Proz. C). Die Stahlwerke Röchling-Buderus A. G. (DRP. 649622/1932 vgl. a. DRP. 675871/1931) kombiniert 10—25 Proz. Ta(Ti)-Karbid mit 10—35 Proz. Ni, bis 5 Proz. Fe, bis 10 Proz. Al, bis 3 Proz. Zr, bis 3 Proz. V (Rest Cr) und erzielt nach DRP. 666867/1931 (469433) Ta-Karbid-Widerstandskörper. Die Keramet G. m. b. H. (Franz. P. 816840, 821436/1936) stellt aus Metallmischungen (W, Cr, V, Ti) und sog. Metalloidmischungen (C, Ti, V) bzw. ihren Oxyden bei 1600—1800° z. B. W—Ti—V-Karbide her, die mit 5—15 Proz. Ti und 4—26 Proz. Co gute Hartmetalle bilden. Eine stoßfeste, elastische Hartlegierung besteht nach dem Schweiz. P. 187170/1936

[14]) Cooper, USAP. 2081049/1935: 95—99 Proz. W-Karbid + Karbide von Nb, Ta, Mo oder Ti.

[15]) USAP. 2073826/1934: Tantal- usw. Niobboride im Hochfrequenzofen bei etwa 2000°; Vakuumentgasung bei 1600—1700°.

[16]) Franz. P. 811511, 814171, 814186/1936: Lichtbogenerhitzung oder dgl. in atomarem Wasserstoff (3400—3600°).

der Frédam S. A. z. B. aus 93 Proz. W-Karbid, 5 Proz. Ni sowie 2 Proz. Cu-Sn (30 Proz.). Das USAP. 2088825/1934 der Firth-Sterling Steel Co. (Welch) bereichert den Stand der Technik um die Erkenntnis, daß sich in W-Karbid—Co—V-Legierungen Wolframanteile und Kobaltanteile wie 44,5 zu 55,5 verhalten sollen. Im Franz. P. 812251/1936 der Vereinigten Edelstahlwerke A. G. ist neu, daß die Hartmetallauflage auf Werkzeugen insbesondere unter Mitverwendung von Cu—Be-, Al—Cu-, Al—Mg- oder Al—Si-Legierungen (Duraluminium, Magnalium, Silumin) erzielt werden soll. Sturgis (USAP. 2088981/1933) legiert das Ta als Hydrid, das Co als Oxyd bei, um stoßfestere Titankarbid (borid, nitrid, silicid)—Ta—Co-Metalle herzustellen. Die Friedr. Krupp A. G. (H.-H. Meyer) erhitzt nach DRP. 648636/1932 Gemische aus Karbonylmetallen (Fe, Ni usw.) mit Azetaten des Mn, Cr, V, Mo, W, Co oder Cu auf Sintertemperatur, während sie gemäß DRP. 650001/1931 (Agte, Moers, Schröter, Wolf) als Zusammensetzung von Hartlegierungen folgende empfiehlt: 0,2—40 Proz. Titannitrid (borid, silicid), 0,2—25 Proz. Fe, Ni oder Co., Rest Wolframkarbid mit 3—7 Proz. C.

Beim Sintern von Metallpulvern oder dgl. wird der Formeinsatz nach Brun (Franz. P. 819838/1936) gleichmäßiger, wenn man sofort schleudert, nachdem man die Karbide vorher mit Lösungsmitteln und einer Lösung von Salzen der Fe-Metalle angepastet hat (Franz. P. 819837/1936; Ital. P. 344748/1936). Die USAP. 2097176—181/1936 von de Goyler betreffen in ihrer Gesamtheit aushärtbare Legierungen, z. B. aus 0,5—2,75 Proz. B, 5—25 Proz. W, Mo oder U (1—15 Proz. Cr), Rest Co oder Ni. Kratky[17]) (Österr. P. 150931/1936) füllt das Pulvergemisch in einen hohlen Ringraum, erhitzt durch Induktion und verdichtet durch Fliehkraft. Mc. Kenna (USAP. 2093844, 2093845, 2123574—576/1935) bettet ein zerkleinertes Mischkristallkarbid (Nb, Ti, Zr oder Ta) in eine Grundmasse aus W oder Mo und einem Metall der Eisengruppe ein. Die Rheinmetall-Borsig-A. G. (Franz. P. 818753/1937; Ital. P. 351669/193.); DRP., Zweigstelle Österreich, 160589/1938) geht bei der Herstellung von Hartmetallkörpern in der Weise vor, daß sie die Ausgangsmetalle unter sich und dann mit C (oder dgl.) mischt, worauf sie unter Umständen in 2 Stufen usw. karburiert. Das Brit. P. 471862/1936 der Vereinigten Edelstahl A. G., dem das DRP. 661842/1936 der Deutsche Edelstahlwerke A. G. (Kieffer) ähnlich ist, lehrt, statt z. B. W-Metall zu benutzen, entsprechende Erze (Ferberit mit 70—75 Proz. WO_3) und das Hilfsmetall (Fe) nach Vorerhitzung auf etwa 500° mittels C bei etwa 2000° zu karburieren, worauf Legierung und Schlacke getrennt werden[18]); das Franz. P. 828551/1937 und Brit. P. 509609/1938 (Schwed. P. 96248/1938; DRP., Zweigstelle Österreich, 157947/1938) gehen von Ferroniob und Ferrotantal aus, die karburiert werden; das Fe wird mit Säure herausgelöst. Die USAP. 2107277, 2107279/1935 der Fansteel Metallurg. Corp. (Balke) betreffen die Vorbehandlung von Zirkon, Titan oder Hafnium (unter Umständen in Verbindung mit Ta, Nb, W oder Mo) mit Druck-Wasserstoff (600—750°) unter nachträglicher Wiederentfernung des Wasserstoffes bei etwa 900° und Unterdruck. Comstock (USAP. 2108797/1935, Brit. P. 494705/1937) preßt (zwecks Herstellung von Rasierklingen) Karbid und Hilfsmetall mit mindestens 4200 bis 140000 at zu Formlingen (aus z. B. 94 Proz. W-Karbid und 6 Proz. Co), die er bei 1100—1359° vorsintert, dann schleift oder feilt und nunmehr fertig sintert. Hatfield und Burden (Brit. P. 477181, 481805/1936) erachten bestimmte Korngrößen und rasches Abkühlen von 1400—1700° auf etwa 200° machanisch für wesentlich. Die Western Electric Co. (Sedjesaeter) läßt sich im USAP. 2108618/1934 eine Hartlegierung aus 85—99 Proz. einer gesinterten Mischung von Ta-Nitrid/Karbid (bis 6 Proz. C mit z. B. 1—15 Proz. Co schützen. Die Norton Co.[19]) und Norton Grinding Wheel Co. Ltd. (Brit. P. 479790/1936) pressen und sintern eine Legierung aus 25—50 Vol.-Proz. Diamantgries mit spröden Cu-Legierungen (mit Sn, Ni, Al, Mn oder Be). Das USAP. 2113171/1936 der Cooper Products Inc. (Cooper) will nur Wolframkarbide (5,35—5,65 Proz. C) anwenden (USAP. 2113171/1936). Im DRP. 659534/1931 der Siemens & Halske A. G. (Burow) ist vor allem die Erkenntnis erfinderisch neu, daß z. B. in W C(95,3 Proz.)—(4,5 Proz.)-Legierungen 0,2 Proz. Si (im Vakuum geschmolzen) Porenfreiheit bedingen. Bolton (Franz. P. 827627/1937) will ohne eigentliche Hilfsmetalle auskommen, indem er die Karbide (Boride) von Metallen der 4.—6. Gruppe des Periodischen Systems (zuzüglich 2 Proz. zur Mischkristallbildung befähigten Metalls) bis zur beginnenden Schrumpfung erhitzt, pulvert, zu Preßlingen formt und schließlich bei der Temperatur der beginnenden Schrumpfung sintert. Der Hauptbestandteil der Legierung von Mc Kenna (USAP. 2113353—356/1937) ist das Karbid $WTiC_2$ (z. B. 97—70 Proz. neben Co oder 45—90 Proz. neben Ni oder Co und W usw.), das 71,9 Proz. W neben 18,7 Proz. Ti und 9,4 Proz. C enthält. Die Eisler Electric Corp. (Laise) behandelt das Ausgangsmetallgemisch (z. B. W, Ta oder Ti mit Fe, Mn oder Co) bei Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes des niedriger schmelzenden Metalls mit Wasserstoff, bis Legierungsbildung eintritt und stellt dann erst sekundär Karbide oder Boride her. Im USAP 2122403/1937 der Fansteel Metallurg. Corp. (Balke, Hunter, Haskell) werden Hartlegierungen, z. B. aus 40 Proz. Co, 15 Proz. Cr, 22,5 Proz. W-Karbid, 18,68 Proz. Ta-Karbid und 3,82 Proz. Nb-Karbid beansprucht. Die USAP. 2119487—489/1936 der Sirian Wire & Contact Co. (Padowicz) haben die Verarbeitungen von Mischungen aus W-Karbid mit organischen Salzen (Azetaten) von Co, Ni oder Fe (mit Wasserstoff bei 600°) zum Gegenstand. Die USAP. 2126742 bis 747/1936, 2126748—750/1937, 2213207—208/1938 von de Goyer erstrecken sich auf borhaltige, aus verschiedenen Metallkombinationen bestehende Hartlegierungen (z. B. 0,5—5 Proz. B, 1,5—20 Proz. Zr, 10—40 Proz. W, Mo oder U, Rest Co oder 0,5—4 Proz. B, 0,25—5 Proz. Zr, 1—17 Proz. Cr, Rest Co).

Nach DRP. 665709, 666989/1936 von Meutsch, Voigtländer & Co. vorm. Gewerkschaft Wallram[20]) bringt man Hartmetallschichten auf Gießformen unter Mitbenutzung von Metallkarbonyl-

[17]) Gemäß Österr. P. 152553/1935 werden Hartmetallschichten durch Einlegieren von Ni, Co, Cr usw. in die Oberfläche der Grundmetalle verankert.

[18]) Die Franz. P. 827811, 828550/1937 beziehen sich Ta(Nb)—Ti-Karbide, während das USAP. 2134305/1936 der American Cutting Alloys Inc (Kieffer) den ersteren entspricht.

[19]) Die Co. des Meules Norton beschreibt im Franz. P. 822754/1937 Legierungen aus B_4C + B.

[20]) Betr. Werkstücksherstellung vgl. DRP. 672257, 677867, 682769/1936, 719824/1937; Franz. P. 816989/1937; Ital. P. 374225/1939 und Holl. P. 51770/1938.

dämpfen bei der Zersetzungstemperatur auf; das DRP. 699116/1936 empfiehlt besondere Bindemetalle und das DRP. 710123/1933 Ag—Cu-Zusätze. Das Franz. P. 831310/1937 von Le Carbon-Lorraine beschreibt Legierungen aus 80—96 Proz. Wolframkarbid (über 5,8 Proz. C) und einer Cu—Co-Legierung, während ihr Franz. P. 833555/1937 z. B. ein trocken vermahlenes Co_3O_4-Wolframoxyd-Gemisch in 8 bis 30 mm hoher Schicht bei 900° mit Leuchtgas reduziert, um es dann bei 1150—1300° nach Zumischung von C in Wasserstoff zu karburieren. Nach dem USAP. 2133867/1937 der General Electric Co. (Lucas) wirkt bereits 1 Proz. Cr-Karbid auf Gemische aus 2—25 Proz. neben den Karbiden von W, Ta oder Ti härtend. Kennzeichen des Verfahrens nach DRP. 666924/1932 (Heraeus Vacuumschmelze A. G., Rohn) ist die Vorschrift, Oxyde solcher Metalle mit C unter Druck zu erhitzen, deren Karbide in verschiedenen Kristallsystemen kristallisieren (z. B. hexagonal und kubisch), wobei Oxyde nicht karbidbildender (Cu, Ag) bzw. als Reinigungsmittel verdampfender (MgO, ZnO) Metalle gleichfalls anwesend sein können. Die Mallory & Co. Inc. (Hensel, Doty, Swazy) tränkt gemäß USAP. 23131994/1935, 2160659/1937, 2162380/1938, 2180984/1937 einen porös-gesinterten Körper aus Wolframkarbid mit einer Cu—Ni—(Ag)-Legierung, die eine ausscheidbare intermetallische Verbindung von Si mit Ni oder Co enthält. Praktisch porenfreie Hartmetallkörper (z. B. aus 94 Proz. Wolframkarbid, 1 Proz. V und 2 Proz. Co) erzielt Kratky (Franz. P. 831990/1938) durch Einpudern mit einer Mischung aus je 50 Proz. Wolframkarbid neben Co und Erhitzen auf 1600°. Korek (Schweiz. P. 197352/1936, 201863/1937) zerstäubt zwecks Herstellung innigster Gemenge einen Bestandteil und siebt die übrigen durch den aufgewirbelten Staub hindurch. Für Anfertigung von Bearbeitungswerkzeugen mit hoher Schneidhaltigkeit für weichere Werkstoffe (Cu, Al, Stähle mit einer Festigkeit bis 60 kg/qmm) empfiehlt die Tool Metal Mfg. Co. im Brit. P. 494661/1938 von 1000—1200° in Öl abgeschreckte[21]) Legierungen aus Metallen der Eisengruppe, Cr und Ti—W-Karbiden (Verhältnis 1:2 bis 1:0,5). Die Sinterung eines Ansatzes aus W-Karbid und Co nehmen die N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken unter einem Druck von 500 kg/qcm vor, wobei nach dem Belg. P. 427884/1938 eine C-haltige Atmosphäre und nach dem Brit. P. 497144/1938 Zuschläge von Tonerde oder Zirkonoxyd günstig wirken. Die F. Schichau G. m. b. H. erhält verschleißfeste Legierungen durch Zementation von solchen aus 2—80 Proz. Karbid neben restlichem Ni, Co, Si, Cu und Fe (Belg. P. 425498/1937). Beim Aufbringen von Karbiden auf niedriger schmelzende Grundelemente bedient sich die Siemens & Halske A. G. (Belg. P. 428619/1938) kurzzeitiger Widerstandsschweißung und geeigneter Metallpulverzwischenschichten. Im Brit. P. 495678/1938 der Vereinigten Edelstahl A. G. wird eine Legierung aus 50—93 Proz. Ta(Nb)-Karbid, 5—30 Proz. Ti-Karbid und 2—20 Proz. eines Hilfsmetalls der Fe-Gruppe empfohlen. Laise und Rogers geben im Brit. P. 499789/1937 an, daß in Gemischen aus W-Karbid (bis 90 Proz.) und Ti-Karbid (bis 8 Proz.) bis 10 Proz. Hilfsmetall (spez. V—Co-Legierung) bzw. 2,5 Proz. V-Karbid nützlich sein können. Kennzeichen des Brit. P. 499763/1937 von Bolton und Boecker ist, daß die Wärmebehandlung zur Bildung der Karbide oder dgl. in sich allmählich erhöhenden Stufen (z. B. 1450° für W-, 1600° für Nb- und schließlich 1700° für V-Karbid) erfolgt. Willey (USAP. 2147329/1937) sintert 76—87 Proz. W-Karbid (= etwa 6 Proz. C) mit 9—20 Proz. Ni, etwa 2,8 Proz. Mo bzw. 1 Proz. Cr. Die Poldihütte (Tschech. P. 62962/1933) versetzt Wolframkarbid mit Titan und C. Die DRP. 666720/1932 und 673814/1934 der Heraeus Vacuumschmelze A. G. (Gruber) beziehen sich auf Herstellung von Ziehsteinen mit metallischer Bandage aus Hartmetallpulver bei Erhitzung in Induktionsöfen. Seitens der Friedr. Krupp A. G. wird im Holl. P. 45648/1932 wiederholt darauf verwiesen, Nb—Ta(W)-Karbid-Legierungen aus natürlichen, Ta enthaltenden Nb-Erzen aufzubauen. Das Franz. P. 840352/1937 der Soc. d'Études Verrières Appliquées ist in erster Linie Verwendungspatent (Geschosse, Panzerplatten), während die Brit. P. 503397, 504522/1938 von Petersson insbesondere Legierungen aus Ti-, Mo- und Ta-Karbid mit W oder Mo, Co, B und Si (Druckformung 250 kg/qcm, 15 Minuten 2500°) unter Schutz stellen. Für das mit früheren Patenten verwandte Brit. P. 503995/1938 der British Thomson-Houston Co. Ltd. ist charakteristisch, daß mit W-Karbid (5,9 Proz. C und mehr) Co—Cu-Hilfsmetalle vereinigt werden, die durch H_2-Reduktion eines gemeinsamen gefällten Hydroxydgemisches gewonnen wurden. Die Sprödigkeit soll sich nach Eisner (Brit. P. 504543/1938) dadurch herunterdrücken lassen, daß man W-Karbid-Massen z. B. 1—5 Proz. Zr-Karbid bzw. solchen aus Mo-Karbid entsprechende Mengen Ti-Karbid zugibt. Die Metal Carbides Corp. (Brit. P. 504803/1937) preßt das Ausgangspulver bei 1000—2200° in eine Form. Die Canadian General Electric Co. Ltd. (Hinnüber)[22]) schreibt im Kan. P. 380522/1936 Hartmetalle aus W-Karbid mit 2 Proz. V-Karbid, 1,5 Proz. V-Borid, 2 Proz. Ti-Karbid, 15 Proz. Ti-Nitrid sowie 5 Proz. Co bzw. in den USAP. 2166795/1939 (Chelius), 2167516/1933 (Kelley) und 2169090/1939 (Dawihl) solche mit V—Mo-Karbiden, Ta-Karbiden oder Ti-Karbiden neben W-Karbid.

Brezzi hat sich im Ital. P. 363198/1938 W-Karbid (73 Proz.) mit Ti-Karbid (17 Proz.) und 10 Proz. Hilfsmetall (Co, Fe oder Ni) schützen lassen, während Mc Kenna im Belg. P. 431562/1938 W—Ti-Karbidgemische (je 1 Atom der Metalle und 2 Atome C), die im geschmolzenen Hilfsmetall bei etwa 2000° reagieren, beansprucht. Die USAP. 2173484/1936, 2189387/1938 (bzw. Kan. P. 382333/1937) der Haynes Stellite Co. (Lerch, Wissler) betreffen das Ausschweißen von W- oder Si-Karbid auf Metallflächen. Die Fagesta Bruks A. B. (Grönwall) will WC-Pulver oder dgl. in Graphit(Stahl)-Formen mit geschmolzenem Eisen (0,7—0,85 Proz. C) übergießen. Das Schwed. P. 96544/1937 sowie das Schweiz. P. 207102/1937 der Deutsche Edelstahlwerke A. G. (Kieffer) erstrecken sich auf Hartlegierungen aus 50—93 Proz. Ta(Nb)-Karbid, 5 bis 30 Proz. Ti-Karbid, 2—20 Proz. Metallen der Fe-Gruppe usw., ihr Schwed. P. 97484/1931 (Schwarzkopf, Hirschl) stellt dagegen TiC—Mo_2C(WC)-Massen mit 8—22 Proz. Hilfsmetall und 0,5 Proz. Oxyden von Al, Si oder dgl. in den Mittelpunkt der Betrachtungen; ihr DRP. (Zweigstelle Österreich) 157679/1935 schließlich hält für erforderlich, daß mindestens 10 Proz. des gesamten Karbidteils in

[21]) Die gleiche Maßnahme wendet die Friedr. Krupp A. G. (Franz. P. 837896/1938) Gm. die General Electric Co. (Dawihl, Schröter, USAP. 2162574/1937) auf Fe (Ni, Co)—Cr—Ti/W-Karbid-Legierungen an.

[22]) General Electric Co. (Hinnüber): USAP. 2204412/1938.

Form von Mischkristallen aus wenigstens 3 Karbiden (W, Ti, Mo) vorliegen; das Franz. P. 855282/1939 betont die Bedeutung von Titankarbidzusätzen (2,5—6 Proz.) zu WC. Der Neuheitsgedanke des USAP. 2170844/1937 der Fansteel Metallurg. Corp. (van Note) ist dadurch gegeben, daß Ta oder Nb oder ihre Legierungen durch Vakuumerhitzung auf 1000—14000° entgast und dann bei nicht über 500° mittels Luft, Stickstoff oder Sauerstoff nachgehärtet werden sollen. Die Hughes Tool Co. (Wissler, Woods) beschreibt im USAP. 2179836/1937 eine Schmelzlegierung aus 60—95 Proz. Mo, 2—15 Proz. B, 1—5 Proz. C und 3—10 Proz. Cr. Vollkommen homogene Walzen oder dgl. verfertigt die Metal Carbides Corp. (Ritz, de Bats) nach dem USAP. 2167544/1937 durch Sintern von Hartmetallpulver unter Druck bis in Längsrichtung fortschreitender Erhitzung. Von Looser-Warncke (Schweiz. P. 207105/1938, s. a. Franz. P. 863493/1940) wird die Sinterung der Preßlinge im hochfrequenten Kraftfeld in einer C enthaltenden Gasatmosphäre vorgeschlagen. Boecker und Marth (DRP. 690816/1934) lassen den Hauptteil der Hartmetalle mit den Karbonylen der Hilfsmetalle bei deren Zersetzungstemperatur reagieren. Die Hartlegierung der Titanit G. m. b. H. (Tschech. P. 64566/1931) zeichnet sich durch einen Mindestgehalt von 15 Proz. Titankarbid (neben den Karbiden von W, Ta und Mo) aus. Im Dän. P. 57331/1938 beschreibt die AEG die Konstruktion eines Röhrenofens zum Sintern in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Berghaus (Ital. P. 373074/1939, Franz. P. 853152/1939) will die Preßlinge, neutral oder als Anode geschaltet, im Vakuum einer elektrischen Gasentladung sintern. Die Schweiz. P. 207753, 208028/1938 bzw. Franz. P. 849651—652/1939 von Eisner, sind durch Benutzung von Formlingen aus einem Hartstoff(W-Karbid) mit zwei Zusätzen (Zr, C) oder mit einer Sinterhilfe gekennzeichnet, die jedoch nicht als Bindemittel im Endkörper verbleibt. In den Franz. P. 839567/50281/1939 und im Ital. P. 374006/1939 der Friedr. Krupp A. G. werden gesinterte Schneidlegierungen aus fein kristallisierter Tonerde neben Fe oder dgl. (20—40 Proz.), 0,1—5 Proz. Cr (Ti, Co, Ni) und bis zu 10 Proz. SiO_2, CaO, Kaolin oder dgl. beansprucht. Mejerson (Russ. P. 56245/1936, 58769/1940) verspricht sich von Ag[23]) oder Cu (bis 5 Proz.) katalytische Wirkungen bei der Karbidbildung oder glüht TiO_2 mit Gasruß bei 1400—1800°. Woloschin (Russ. P. 56039/1938) brennt Fe, Ni und Co mit gesintertem SiC bei 1700 bis 2000°.

Als Beipiele einer ganzen Reihe von Patenten über Lichtbogen-Schweißelektroden zum Auftragen von Hartmetallen auf Werkstücke seien das Belg. P. 433101/1939 sowie Franz. P. 851261/1939 der I. G. erwähnt. Das Franz. P. 850580/1938 von Le Carbone Lorraine schildert einige Einzelheiten des Mischverfahrens, das Franz. P. 855862/1939 dagegen WC—Ag- oder —Pt-Legierungen. Für die im wesentlichen aus W- und Ta-Karbiden bestehenden Hartmetalle der Ramet Corp. of America (Balke) ist, den USAP. 2202821/1938, 2207708/1939 zufolge, kennzeichnend, daß die Teilchengröße den freien Durchfluß von Gasen durch die Zwischenräume zuläßt. Die Carborundum Co. (Royer, Rose) setzt sich für Borkarbidkörper ein (USAP. 2200258, 2225152/1938). Die American Cutting Alloys Inc. (Schwarzkopf) bringt Metallpulver und aufkohlendes Mittel auf eine Unterlage auf und erhitzt zunächst in einer C-Atmosphäre auf sich zwischen Frittung und Sinterung haltende Temperaturen; später folgt die eigentliche Sinterung (USAP. 2205864/1938). Balschin (Russ. P. 57826/1939) gibt W-, Mo- oder Ti-Karbiden Zuschläge aus Fe oder Ni (mit 20 Proz. Al oder Si). Die Wheel Trueing Tool Co. of Delaware (Petrie) bettet Diamanten in feinverteiltes W-Pulver und erhitzt bei Luftabschluß solange unterhalb 1150°, bis sich verkittendes Wolframkarbid gebildet hat (USAP. 2210039/1939, Kan. P. 393579/1939). Die Canadian General Electric Co. Ltd. (Lucas) beschreibt gesinterte Hartmetalle aus den Karbiden von W, Ta und Ti neben weniger als 1 Proz. Cr-Karbid und 2—25 Proz. Co (Kan. P. 389423/1938) bzw. solche, die insbesondere V-Karbid enthalten (Chelius, Kan. P. 391617/1939). Die Spladis Soc. pour l'Application d'Inventions Scientifiques (Schweiz. P. 204922/1938) hofft dadurch ohne Pressen des Pulvers auszukommen, daß sie beim Glühen zentrifugiert. Die Heraeus Vacuumschmelze A. G. (Gruber) sintert Gemische aus 75—95 Proz. W-Karbid und 25 bis 5 Proz. Karbid unter Druck bei solcher Temperatur, daß der Ansatz breiig zu werden beginnt (DRP. 702797/1937). Schneider und die Jul. Pintsch Kom. Ges. (DRP. 702629/1937) schlagen das Metall des herzustellenden Karbids sowie reinen C im Äquivalentgewicht des Karbids durch Kathodenzerstäubung nieder und glühen. Die Erfindung von Rüsch (Schweiz. P. 210374/1936) besteht darin, der üblichen Ausgangsmischung noch eine reduzierbare Schwermetallverbindung beizufügen. Das DRP. 704463/1938 der Friedr.[24]) Krupp A. G. (Dawihl, Franssen) bereichert den Stand der Technik um die Erkenntnis, daß Ultraschallschwingungen das Durchmischen des Ansatzes begünstigen. Nach dem Franz. P. 861303/1939 der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken[25]) ist es vorteilhaft, die Sinterung unter hohem Reduktionsgasdruck (85 Proz. N + 15 Proz. H_2 bei 1000 at, 1450°) vorzunehmen. Vogt (DRP. 705768/1937, 723387/1936) überführt die mittels Gummistempeln verdichteten Metallpulver durch Vorsintern in porös bildsame Körper (0,5—1,5 mm). Die Hardy Metallurgical Co. (Hardy) fördert die Diffusion bei der Sinterung mit Hilfe von Wirbelströmen bei Frequenzen von mindestens 50000 je Sekunde (USAP. 2228600/1938). Im Russ. P. 58721/1935 von Romanow ist neu, daß die Abscheidung der Metallpulvergemische, ihrer Karbide oder Nitride durch thermische Zersetzung der Metallkarbonyle jedoch in einem elektrischen und oder magnetischen Felde erfolgen soll. Barbou (Franz. P. 863628/1940) erhitzt Ta, Nb, W oder Mo in Kohletiegeln und einer Wasserstoff-Atmosphäre vor, wobei Teilaufkohlung erfolgt. Simons (USAP. 2228916/1937) schleudert besonders feines Wolframkarbid mittels Hochdruckgas gegen eine Platte aus Ni oder Co und erhitzt nach Pressung im Hochfrequenzfeld. Die Ges. zur Förderung der Forschung auf dem Gebiete der technischen Physik an der eidgenössischen technischen Hochschule (Franz. P. 865906/1940) erhitzt das Gemenge aus Karbid und Hilfsmetall zuerst in Wasserstoff und dann im Vakuum.

Wenn die Aufgabe gestellt ist, Walzen mit Stahlkernen und Mänteln aus Hartmetallen anzu-

[23]) Romanow, Russ. P. 58769/1940.

[24]) DRP. 706249/1939 (Dawihl, Fehse) betrifft Verwendung von W—Ta-Karbidmetallen für Wellen und Lager.

[25]) S. a. DRP. 719777/1936, Franz. P. 818969/1937 (Anwendungspatente) von Philips' Patentverwaltung G. m. b. H. und Romp.

fertigen, staucht die Deutsche Edelstahlwerke A. G. (Kieffer, Krall) eine Stahlseele bei höchstens 300° und gleichmäßigem Druck (jenseits der Elastizitätsgrenze) in den durch einen äußeren Stahlblock gegen Zerspringen gesicherten Härtemetallzylinder ein (DRP. 710146/1939). Im Belg. P. 439735/1940 und Schwed. P. 105213/1940 der A. B. Hammarbylampan (Axberg) begegnen wir wieder den Gedanken, die mit dem Ansatzpulver gefüllte Graphitform derart in schnelle Umdrehungen zu versetzen, daß die Zentrifugalkraft zur Ausübung des Preßdruckes genügt. Von der Heraeus Vacuumschmelze A. G.[26]) und Rohn (DRP. 709952/1931) wird die gepulverte Mischung aus Karbiden oder dgl. und durch Ausscheidungshärtung vergütbaren, titanhaltigen Schwermetall-Legierungen (Schmp. über 1000°) gesintert, von hoher Temperatur (etwa 1000°) abgeschreckt und sodann bei 500—700° wieder angelassen. Die General Electric Co. (Dawihl, Schröter) arbeitet nach USAP. 2196009/1938 ohne Hilfsmetalle (z. B. 70 Proz. W- und je 15 Proz. Ta- sowie Ti-Karbid, 1550°, oder 50 Proz. W-, 30 Proz. Ta- und je 10 Proz. Mo- bzw. V-Karbid, 1450°). Für das Verfahren des USAP. 2193413/1938 von Wright, Eisen und Haesler[27]) ist kennzeichnend, daß während des Sinterns (Ti-Karbid mit Ni und Cr) unter Vibration ein allmählich ansteigender Druck ausgeübt werden soll. Die Fansteel Metallurg. Corp. (Balke, Hunter, Haskell) schmilzt 30—60 Proz. Metalle der Fe-Gruppe, 5—30 Proz. Cr und besonders je 15—50 Proz. Karbide von W bzw. Ta (1—3 Proz. C), um korrosionsfeste Legierungen zu erhalten (USAP. 2191446/1936). Die DRP. 714374/1938 der Friedr. Krupp. A. G. (Chelius) und 714013/1935 der Deutsche Edelstahlwerke A. G. (Ballhausen) sind Anwendungspatente und betreffen die Werkzeugindustrie, während im DRP. 717429/1937 der I. G. (Ehlers) und im Brit. P. 528301/1939 der Seri Holding (Proc. Privat Industr.) Aufschweißverfahren beschrieben werden. Nach den Franz. P. 866889, 866892, 866944 und 866951/1940 von Renault ist es angebracht, neben z. B. Wolframkarbiden als Hauptbestandteil ein Hilfsmetall als Chlorverbindung einzuführen ($CoCl_2$) und unter Graphitdecke bei Gegegenwart von Wasserstoff zu arbeiten, wobei Formpreßdrucke von 6000 bis 20000 kg/qcm angewandt (Franz. P. 866890, 866945/1940) und die Karbide mit HCl gewaschen werden sollen (Franz. P. 866891/1940). Seitens der Cutant Ltd. wird im Brit. P. 528565/1939 ein Hartmetall angegeben, das auf 86 Proz. W-Karbid 4 Proz. Ti-Karbid sowie 10 Proz. Co enthält. Die Soc. Ind. et Commerciale des Aciers (Franz. P. 872041, 872853/1941) erhitzt eine innige Mischung aus Oxyden von W und Ti, Hilfsmetall und C. Die Friedr. Krupp A. G.[28]) bedient sich, dem Ital. P. 380535/1940 zufolge, als Hilfsmetall einer vorerhitzten und zerkleinerten Mischung aus 10—80 Proz. Co (Ni, Cr, Fe, Mn) neben 90—20 Proz. W- oder Mo-Karbid. Zapp (Ital. P. 390188/1941) erhitzt Mo-Pulver mit C und mindestens 10 Proz. WC und/oder Ti-Karbid in kohlender Atmosphäre oder im Vakuum auf 2000°. Breda und Lefebre (Franz. P. 873879/1941) haben ein Verfahren zum Patent angemeldet, um Wolframkarbid durch Massen zu ersetzen, die man durch Reagierenlassen von Eisenoxyd, Borsäure und Kieselsäure mit Aluminium erhält. Wolframkarbid wird nach dem Ital. P. 388737/1941 der Westinghouse Electric Mf. Co. als Ausgangsgemisch in Kugelmühlen vermahlen, gesiebt und dann in Gegenwart von Wasserstoff erhitzt.

Durch Sintern verfestigte, hochschmelzende Metalloxyde ($Al_2O_3 + Cr_2O_3$, ZrO_2, BeO usw.) unter Umständen noch mit Zusatz von W-Karbid Diamant usw. bilden den Gegenstand des Ital. P. 372301/1939 der Degussa. Im Franz. P. 861276/1939 der Comp. Française Thomson-Houston ist neu, daß die Erhitzung der pulverförmigen Ausgangsstoffe auf Sintertemperatur gleichzeitig mittelbar (Anordnung der Form in einem Elektroofen) und unmittelbar (Widerstandsheizung der Masse) geschehen soll. Die Formstücke nach dem Schweiz. P. 218139/1939 der Friedr. Krupp A. G. sind dadurch gekennzeichnet, daß in eine gesinterte Grundmasse Hartmetallstücke größerer Härte und höherer Sintertemperatur von einer Mindestkorngröße von 0,1 mm eingebettet sind. Nach dem DRP. 730893/1940 von Schreiner soll die Sinterung der Ansätze in besonders dünnwandigen, dem Abbrand unterliegenden Kohle- oder Graphitformen von 0,5—5 mm Wandstärke bei nur 3—60 kg Druck je qcm und kurzfristiger Außenbefeuerung durch Autogenflamme oder elektrischen Lichtbogen ohne Schutzgas erfolgen. Das USAP. 2188983/1938 der Sirian Wire and Contact Co. (Padowicz) wiederholt den Vorschlag, mindestens 3 hochschmelzende Karbide mit der Lösung eines organischen Salzes von Fe, Ni oder Co zu versetzen, einzudampfen und zu reduzieren. Beim Auftragschweißen von Hartmetallpulver bedient sich die Firma Meutsch, Voigtländer & Co. vormals Gewerkschaft Wallram (Ital. P. 390071/1941) einer Paste aus dem gepulverten Hartbestandteil, Fe, Mn, Co oder dgl. und Wasserglas, Glyzerin usw. Zur Herstellung sinterungsfähiger Formkörper aus Hartmetallen ist gemäß DRP. 734049/1940 der Friedr. Krupp A. G. (Dawihl) eine Strangpresse geeignet, in die das mit Wasser, organischen Flüssigkeiten oder dgl. angefeuchtete Pulver eingeführt wird; die Vorwärtsbewegung des Stranges wird periodisch unterbrochen, um jede Teillänge gleichmäßig unter Vakuum-, Luft- oder Gaseinwirkung zu setzen. Die Metal Carbides Corp. (de Bats) verwendet für Erdbohrer Diamanten in einer feinpulverigen Einbettmasse aus etwa 50 Proz. W-Karbid neben 49,5 Proz. W und mindestens 0,5 Proz. Co (USAP. 2228871/1939). Auf die von Unckel (USAP. 2232417/1937) empfohlenen Ziehdüsen aus Korund sei hier lediglich verwiesen.

Die vorstehende, chronologisch geordnete Übersicht über die Jahre 1933—1943 (einschl.) berücksichtigt in 477 Patentreferaten weder die Hartmetall-Verarbeitung, noch die interessanten allgemeinen Veröffentlichungen oder das ausgedehnte Buchschrifttum. Der Versuch, zu einer einwandfreien Systematik — etwa geordnet nach Elementen — zu gelangen, ist gescheitert, da das sich bietende Gesamtbild ein regellos buntes ist.

[26]) DRP. 720591/1939 betr. Werkzeugfabrikation.

[27]) Haesler, Eisen: Brit. P. 527064/1939.

[28]) Das Franz. P. 868203/1940 (Ital. P. 386126/1940) erstreckt sich auf einen Hartmetallkörper mit Diamanten auf Fe—Ni-Grundlage (unter Umständen mit WC).

Verantwortlicher Schriftleiter in Vertretung: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31001. — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

März 1944

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. O. Hahn, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie, wurde am 8. März 1944 65 Jahre alt.

Prof. Dr. Arthur Wehnelt, der Erfinder des nach ihm benannten Stromunterbrechers, ist am 15. Februar nach langem, schwerem Leiden verstorben.

Braunschweig. Dr. Hans-Werner Bersch habilitierte sich an der Technischen Hochschule für das Fach pharmazeutische Chemie.

Leipzig. Apotheker Dr. Conrad Stich wurde aus Anlaß der Vollendung seines 80. Lebensjahres und in Würdigung seiner Forschungen auf dem Gebiete der Heilmittelkunde die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen.

Das Photomechanische Institut Leipzig, das einzige dieser Art in Deutschland, ist der Staatl. Akademie für graphische Künste und Buchgewerbe angegliedert und besitzt Hochschulcharakter. Es untersteht der Leitung von Dr. Rebner und ist mit allen Einrichtungen der Reproduktionstechniken und Druckverfahren für Hoch-, Flach-, Tief- und Lichtdruck versehen. Das Institut steht Abiturienten mit mindestens 1 Jahr praktischer Tätigkeit an einem graphischen Betrieb sowie Studierenden, welche Probleme der Reproduktionstechniken wissenschaftlich bearbeiten wollen, offen.

Zürich. Prof. Dr. med. Wilhelm von Möllendorf, Ordinarius für Anatomie, Embryologie und Entwicklungsgeschichte und Direktor des Anatomischen Institus der Universität Zürich, Mitglied der Kolloid-Gesellschaft, ist am 12. Februar 1944 im Beginn seines 57. Lebensjahres verschieden.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung* !

Viskosität der Kolloide

Von Dr.-Ing. **W. Philippoff**

Forschungslaboratorium Prof. Dr. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem

XV, 453 Seiten, mit 254 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1942)

Preis RM 45.—, geb. RM 47.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 9)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF DRESDEN UND LEIPZIG

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von ord. Prof. Dr. **Hermann Ulich**

Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

4., neubearbeitete Auflage

XVI, 339 Seiten, mit 84 Abbildungen. (1942)

Preis geb. RM 12.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF DRESDEN UND LEIPZIG

Emil Pfaffburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

BERLIN

Fernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich

Kolloidmühle für n = 18000 mit Riemenantrieb.

Seit 100 Jahren

die guten Herbol-Lacke

1844 HHH 1944

HERBIG-HAARHAUS AG

LACKFABRIK · KÖLN · ERKNER · WIEN

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. Wilhelm Steinkopf

em. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941) RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 53)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

PIKROLONSÄURE

Kahlbaum

Reagens auf Alkaloide
und andere N-Verbindungen

LUD. KNORR: Ber. dtsch. Chem. Ges. 1897 (30) S. 914

Wie alle
Reagenzien
Kahlbaum
in bewährter
Reinheit

SCHERING A.G. BERLIN

Demnächst beginnt zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

herausgegeben von

Dr. P. Harteck
o. Prof. und Direktor des Inst. für physikal. Chemie der Universität Hamburg

Dr. H. Ulich
o. Prof. u. Dir. d. Institutes für physik. Chemie u. Elektroch. der T. H. Karlsruhe i. B.

Zweck und Ziel der Sammlung

Nach zusammenhängenden, kurzen, kritischen und zukunftsweisenden Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis. Monographien und Handbücher vermögen dieses nicht ausreichend zu befriedigen, auch nicht Einzelabhandlungen in Zeitschriften.

In dieser neuen Sammlung von Einzelarbeiten werden Berichte aus allen Gebieten der physikalischen Chemie erscheinen, die berufene Fachleute über die Fortschritte ihres Arbeitsgebietes in für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis sowie der Nachbarwissenschaften verständlicher und anregender Weise erstatten.

Die Bändchen erscheinen zwanglos je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Jedes Bändchen ist einzeln käuflich. — Nähere Mitteilungen folgen.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Soeben erschien:

Kleines Praktikum der Kolloidchemie

Von
Prof. Dr. Wolfgang Ostwald
Universität Leipzig

Mitbearbeitet von **Dr. P. Wolski** u. **Dr. A. Kuhn**

Neunte, unveränderte Auflage

XII, 174 Seiten, mit 21 Abbildungen

Kart. RM 3.60

Der Referent kann aus eigener Erfahrung als Leiter eines Kolloidlaboratoriums bezeugen, daß dieses Praktikum ganz vorzüglich ist.
Zeitschrift für Elektrochemie

Der um die Förderung der Kolloidchemie verdiente Verfasser hat in seinem kleinen Praktikum eine Fülle von meist einfachen Versuchen beschrieben, die in ganz ausgezeichneter Weise in die Grundlagen der Kolloidchemie einführen.
Zeitschr. f. d. physik. u. chem. Unterricht

Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

E. MERCK DARMSTADT

Der Garantieschein

auf den Packungen

unserer Reagenzien

bürgt für größte Reinheit

E. Merck

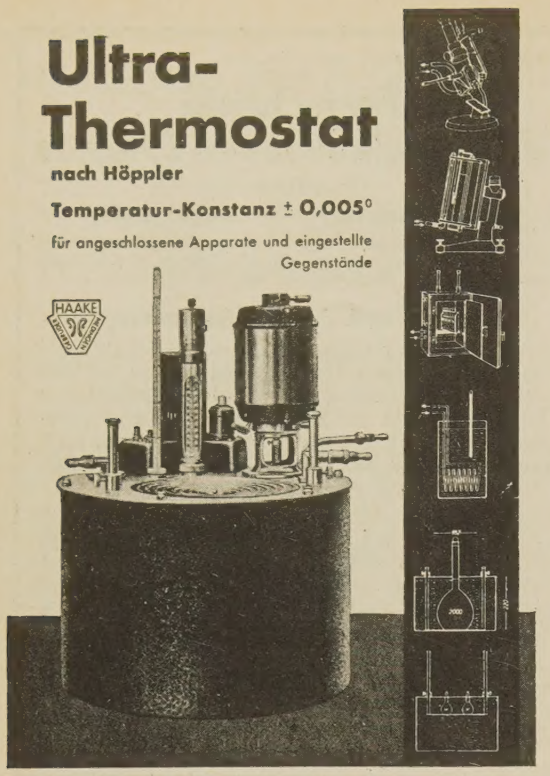
CHEMISCHE FABRIK · DARMSTADT

Ultra-Thermostat

nach Höppler

Temperatur-Konstanz ± 0,005°

für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände



Gebrüder Haake, Fabrik wissenschaftl. Apparate, Post Hermsdorf b. Dresden

In Vorbereitung:

Kunststoffchemie

in Einzeldarstellungen

Unter Mitwirkung namhafter Fachmänner aus Theorie und Praxis herausgegeben von

H. von Euler Stockholm — **E. Jenckel** Aachen — **W. Scheele** Celle

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Da die in raschem Aufbau befindliche Kunststoffchemie hauptsächlich durch die Technik beeinflußt wurde, ist die rein wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet noch nicht hinreichend entwickelt und auch das Schrifttum über Kunststoffe vorwiegend von der Praxis und der technischen Anwendung beherrscht. Die rein chemischen Erkenntnisse finden sich meist in nicht allgemein zugänglichen Patenten des In- und Auslands niedergelegt.

Die aber nunmehr notwendige wissenschaftlich-theoretische Behandlung kann angesichts der Fülle des Materials in einer Gesamtdarstellung von einem einzigen Autor jetzt kaum geschaffen werden. Es wird daher die Kunststoffchemie in einzelne Themen aufgelöst und in zwanglos erscheinenden Bändchen behandelt werden.

Mitteilungen über die ersten Bände erscheinen später.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Elektrochemisches Praktikum

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller**

ord. Prof. und Direktor i. R. des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden

Mit einem Begleitwort von

Dr. Dr.-Ing. e. h. Fritz Foerster†

Geh. Hofrat, o. Prof. u. Direktor des Anorganisch-Chem. Laboratoriums an der Techn. Hochschule, Dresden

6., veränderte Auflage

XVI, 287 Seiten, mit 90 Abbildungen, 8 Skizzen und 8 Schaltungsskizzen. (1942) Preis geb. RM 10.—

Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

Zum sofortigen Eintritt

anorganischer Chemiker

mit Erfahrungen auf dem Gebiet der Kolloidchemie zur Leitung eines Fabriklaboratoriums **gesucht.** Bew. m. Unterl. erb. u. H. G. 527 an Ala, Hamburg 1

Bitte

beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die

Kolloid-Zeitschrift

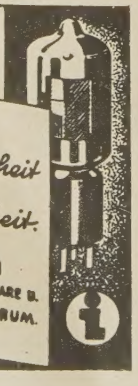
PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

für alle photoelektrischen Untersuchungen und Forschungsarbeiten in der *Chemie*

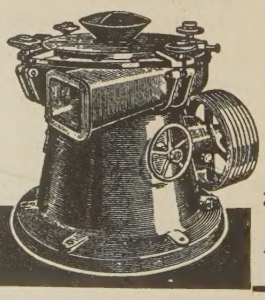
Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.

SPEZIALTYPEN FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.



INFRAM G.m.b.H LEIPZIG C 1

CONDUX-MÜHLEN



Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN Ing Karl Behnsen & Co.

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

Unsere

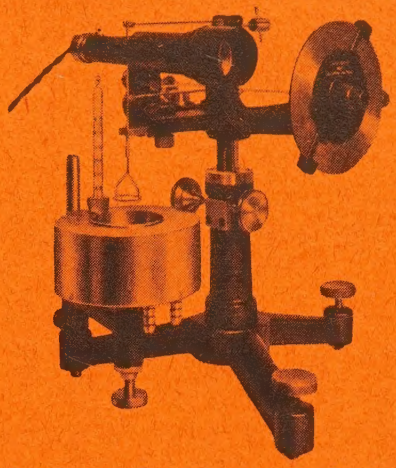
Oxalfone

die bewährten oberflächenaktiven Mittel für die Faserveredlung und andere Zwecke

RUDOLF & CO. CHEMISCHE FABRIK
ZITTAU + WARNSDORF SUDETENLAND

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy
Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b
Optisch-mechanische Werkstätten
Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31

Licht-elektrische Kolorimeter

Universal-Kolorimeter
bereits 1000fach bewährt · Völlig objektive Arbeitsweise Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar — Höchste Empfindlichkeit · Meßbereich von 0,1—100 % Absorption
Neues Modell III mit Multiflex-Galvanometer

Praktische Zusatzgeräte
Reagensglaseinsätze und Durchlaufküvette für Serienmessungen · Quecksilber- und Natriumlampe für monochromatische Messungen · Spannungsgleichhalter

Spezialausführungen:
Durchfluß-Kolorimeter, Fluoreszenz-Kolorimeter, Spektralphotometer und Eintauch-Kolorimeter

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterbroschüre

DR. B. LANGE
SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14—18
Fernruf: 85 08 88

und Lösungsmittel?

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.

Jena^{er} KPG-Rührwerk

DRGM

macht den Quecksilberverschluss überflüssig

ruhiger Lauf
geringe Abnutzung
Welle und Hülse austauschbar

Bitte Druckschriften 6405 anfordern vom

JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA
Abt. KaPeG

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.
Fabrik wissenschaftlicher Apparate

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert

durch

Praecutan 1941

das schwachsaure Therapeutikum

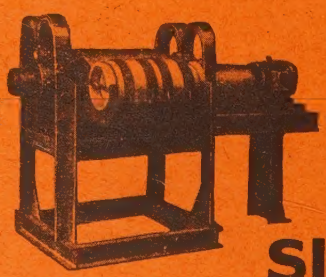
Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:
Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.
Krefeld

Höchste Feinst-Zerkleinerung bis 1/1000 mm

6-Ltr.-Labor-Schwingmühle



Schwingmühle 'Vibratom'

D. R. Patente
Ausl.-Patente

Wir liefern: Eingefäßmühlen von 50, 125 und 250 Liter Nutzinhalt. Außerdem fertigen wir für Versuchszwecke die Labor-Schwingmühle von 0,3 Liter Nutzinhalt an

Verlangen Sie unsere Druckschriften!

SIEBTECHNIK
GMBH · MÜLHEIM-RUHR